ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. C. JONES IN BALTIMORE,
M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE,
R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

NEUNUNDACHTZIGSTER BAND

MIT 127 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1915

Inhalt des neunundachtzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 24. November 1914.

Seite

G. Bakker, Die Struktur der Kapillarschicht und die Zahl von Avogadro. (Mit 2 Figuren im Text) 1

J. B. Goebel, Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus kryoskopischen Messungen. Berechnung des Hydrolysengrades 49

Arne Westgren, Bestimmung der Diffusion, der Fallgeschwindigkeit und des Sedimentationsgleichgewichts der Teilchen in Selen- und Goldhydrosolen. (Mit 13 Figuren im Text) 63

Frank Powis, Der Einfluss von Elektrolyten auf die Potentialdifferenz an der Öl-Wassergrenzfläche einer Ölemulsion und an einer Glas-Wassergrenzfläche. (Mit 3 Figuren im Text) 91

E. Beckmann und *O. Liesche*, Ebullioskopisches Verhalten von Lösungsmitteln bei verschiedenen Drucken. III. Anilin, Phenol, Naphtalin, Diphenyl. (Mit einer Figur im Text) 111

Bücherschau.

H. Bauer, Analytische Chemie des Methylalkohols. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von W. Herz, Band XX 127

W. M. Bayliss, The Nature of Enzyme Action. 3. Auflage 128

C. H. Desch, Intermetallic Compounds 128

P. Ferchland, Die elektrochemischen Patentschriften der vereinigten Staaten von Amerika. Auszüge aus den Patentschriften. Monographien über angewandte Elektrochemie, XLIV. Band. 2. Band: Elektrolyse 126

B. M. Margosches, Die chemische Analyse, Bd. XVII/XVIII. Die Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons und Zinns und ihre Trennung von den andern Elementen von H. Wölbling 125

H. Müller, Die Misserfolge der Photographie und die Mittel zu ihrer Beseitigung (photographisches Fehlerbuch). I. Teil; Negativverfahren. 4. verbesserte und vermehrte Auflage. Enzyklopädie der Photographie. Heft 7 125

W. A. Noyes, Textbook of Chemistry 125

H. Sieveking, Moderne Probleme der Physik 127

H. Wislicenus, Sammlung von Abhandlungen über Abgase und Rauchschäden, unter Mitwirkung von Fachleuten. Heft 8. Clemens Winklers Vorträge und Abhandlungen über Abgase und Rauchschäden, herausgegeben von O. Brunck 127

Heft 2.

Ausgegeben am 22. Dezember 1914.

Heinrich Goldschmidt, Die Leitfähigkeit der Säuren in absolutem und wasserhaltigem Alkohol. I. (Nach Versuchen von *Jens Schjerve* und *Max E. Feigl*). 129

Ridsdale Ellis, Eigenschaften von Ölemulsionen. Teil III. Koagulation durch kolloide Lösungen. (Mit 3 Figuren im Text) 145

290863

Seite

W. P. Jorissen und *J. A. Vollgraff*, Die Umwandlung der chemischen Elemente. I. 151

J. C. W. Frazer und *B. F. Lovelace*, Studien über den Dampfdruck von Lösungen. Eine statische Methode zur Bestimmung des Unterschieds zwischen dem Dampfdruck der Lösung und des Lösungsmittels. (Mit 5 Figuren im Text). 155

Günther Schulze, Die Ionendiffusion im Permutit und Natrolith 168

Frank Powis, Der Einfluss der Zeit auf die Potentialdifferenz an der Oberfläche von in wässerigen Lösungen suspendierten Ölteilchen. II. (Mit 2 Figuren im Text) 179

Derselbe, Die Beziehung zwischen der Beständigkeit einer Ölemulsion und der Potentialdifferenz an der Öl-Wassergrenzfläche und die Koagulation kolloider Suspensionen. (Mit 7 Figuren im Text) 186

M. Centnerszwer und *Js. Sachs*, Lösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren. II. Lösungsgeschwindigkeit einiger Zink-Kupferlegierungen in Salzsäure. (Mit 3 Figuren im Text) 213

Jährlicher Bericht des Internationalen Komitees für Atomgewichte für 1915. 230

E. Beckmann und *O. Faust*, Die Dampfspannung der Aceton-Chloroformgemische in Abhängigkeit von der Temperatur. Beitrag zur Kenntnis der Association des Acetons. (Mit 7 Figuren im Text) 235

Dieselben, Molekulargewichtsbestimmungen von Aceton in gefrierendem Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform 247

P. W. Bridgman, Nochmals die Frage des unbeständigen Eises 252

Bücherschau.

H. Stanley Allen, Photo-Electricity, the Liberation of Electrons by Ligth with Chapters on Fluorescence and Phosphorescence, and photochemical Actions and Photography . . . 254

O. Hönigschmid, Carbide und Silicide. Monographien über angewandte Elektrochemie. Band XLV 255

S. Smiles, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften, aus dem Englischen übersetzt von P. Krassa, bearbeitet und herausgegeben von O. Herzog 255

Todesanzeige 256

Heft 3.

Ausgegeben am 9. März 1915.

Seite

A. Smits, Über die metastabile Fortsetzung der Schmelzlinien und Mischkristalllinien und über den Zusammenhang der Erscheinungen Monotropie und Enantiotropie. (Mit 20 Figuren im Text) 257

L. K. Wolff und *E. H. Büchner*, Über das von Schroedersche Paradoxon. (Mit 2 Figuren im Text) 271

A. Heydweiller, Über die Beweglichkeiten einiger mehrwertigen Kationen im Wasser. (Mit 2 Figuren im Text) 281

Ernst Cohen und *W. D. Helderman*, Zur Thermodynamik der Normalelemente. (Sechste Mitteilung.) 287

Georg v. Hevesy und *Elisabeth Róna*, Die Lösungsgeschwindigkeit molekularer Schichten 294

A. Brossa und *H. Freundlich*, Flockung und Peptisierung von Albuminsolen durch Suspensionskolloide in elektrolythaltigen Lösungen. (Mit 2 Figuren im Text) 306

Seite

Ernst Cohen und *H. F. G. Kaiser*, Piezochemische Studien. XIII. Der Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit in kondensierten Systemen. II. (Mit 5 Figuren im Text) 338

A. Smits und *S. C. Bokhorst*, Über Quecksilberjodid. I. (Mit 2 Figuren im Text) 365

Dieselben, Über Quecksilberjodid. II. (Mit 3 Figuren im Text) 374

Bücherschau.

E. Rothé, Cours de Physique, professé à la Faculté des Sciences de Nancy. Première partie: Généralités - Unités - Similitude - Mesures 383

B. Gossner, Kristallberechnung und Kristallzeichnung, ein Hilfsbuch der Kristallographie mit Betonung der graphischen Verfahren, sowie der analytischen und zonalen Beziehungen 383

J. Effront, Les Catalyseurs Biochimiques dans la Vie et dans l'Industrie. Ferments protéolytiques 384

Heft 4.

Ausgegeben am 30. März 1915.

J. Livingston R. Morgan, Das Tatesche Gesetz. Eine Antwort an Herrn Lohnstein. (Mit 1 Figur im Text) 385

Ernst Beckmann und *Maria Maxim*, Einfluss von Temperatur und Lösungsmittel auf das Molekulargewicht gelöster Stoffe 411

H. Freundlich und *E. Hase*, Über die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs. (Mit 2 Figuren im Text) 417

H. R. Kruyt, Über Herrn A. Smits' „neue" „Theorie" der Allotropie . . . 464

Heinrich Remy, Beiträge zum Hydratproblem. I. Berechnung der Menge des die Ionen einhüllenden Wassers aus den elektrolytischen Beweglichkeiten. (Mit 1 Figur im Text) 467

Ernst Cohen, Die Metastabilität der Metalle als Folge von Allotropie und ihre Bedeutung für Chemie, Physik und Technik. II. 489

Ernst Cohen und *W. D. Helderman*, Physikalisch-chemische Studien am Kadmium. II. (Mit 5 Figuren im Text) 493

Bücherschau.

E. S. London, Physiologische und pathologische Chymologie. Nebst einigen Versuchen über Chymotherapie 511

A. Stähler, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie. III. Band, Allgemeiner Teil: Physikochemische Bestimmungen, 1. Hälfte 511

C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, bearbeitet von zahlreichen Fachleuten, herausgegeben mit Unterstützung der K. Akademie der Wissenschaften in Wien. Vier Bände 512

Druckfehlerberichtigung 512

Heft 5.

Ausgegeben am 4. Mai 1915.

Karl Horovitz und *Fritz Paneth*, Über Adsorptionsversuche mit Radioelementen 513

Heinrich Remy, Beiträge zum Hydratproblem. II. Eine neue Methode zur Bestimmung der elektrolytischen Wasserüberführung. (Mit 5 Figuren im Text) 529

Seite

Aug. Hagenbach, Über die Rotationsdispersion homologer Reihen. (Mit 6 Figuren im Text) 570

Albrecht Bethe und *Theodor Toropoff*, Über elektrolytische Vorgänge an Diaphragmen. Teil II. Die Abhängigkeit der Grösse und Richtung der Konzentrationsänderungen und der Wasserbewegung von der *H*-Ionenkonzentration. (Mit 9 Figuren im Text) 597

Ernst Cohen und *W. D. Helderman*, Physikalisch-chemische Studien am Kupfer. II. 638

A. Heydweiller, Berichtigung 640

Heft 6.

Ausgegeben am 28. Mai 1915.

Anton Kailan, Über die Geschwindigkeit der Selbstveresterung zweibasischer Säuren 641

Derselbe, Über indirekte Esterbildung in Alkohol-Wassergemischen 676

Erik G. Thorin, Einige experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeitsbeeinflussungen. (Mit 1 Figur im Text) 685

Bruno Thieme, Abscheidungen aus Flammen durch Elektrizität und Versuche zur Bestimmung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei Flammenleitung. (Mit 13 Figuren im Text) 693

Ernst Cohen und *W. D. Helderman*, Physik.-chem. Studien am Kadmium. III 728

Dieselben, Physikalisch-chemische Studien am Blei. II. (Mit 4 Figuren im Text) 733

Dieselben, Physikalisch-chemische Studien am Zink. II. 742

Ernst Cohen und *G. de Bruin*, Die Metastabilität der Metalle als Folge von Allotropie und ihre Bedeutung für Chemie, Physik und Technik. III. (Mit 1 Figur im Text) 748

Ernst Cohen und *J. C. van den Bosch*, Physik.-chem. Studien am Antimon 757

Hans Heller, Über eine allotrope Modifikation des Bleis 761

Die Struktur der Kapillarschicht und die Zahl von Avogadro.

Von

G. Bakker.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 14.)

§ 1. Vorbemerkung.

Wenn man in einer Theorie der Kapillarität den Stoff ersetzt durch ein stetig ausgedehntes Agens im Sinne von Laplace und Gauss, so ist es leicht verständlich, dass die Kohäsion dieses Agens für die Kapillarschicht in der Richtung ihrer Oberfläche denselben Wert hat wie die potentielle Energie dieser Schicht pro Einheit der Oberfläche, denn die besagte Kohäsion wird der Intensitätsfaktor der Arbeit gegen die Attraktionskräfte. Analytisch kann man das auch folgender Weise zeigen.

Sind nämlich c_2, c_4 usw. Koeffizienten, welche von der benutzten Potentialfunktion abhängen, so wird die besagte Kohäsion zufolge der Attraktionskräfte[1]):

$$\int_1^2 S_T dh = a\int_1^2 \varrho^2 dh - \frac{c_2}{1.2}\int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh + \frac{c_4}{1.2.3.4}\int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh - \cdots \quad (1)$$

wo dh das Differential einer Strecke senkrecht auf der Oberfläche der Kapillarschicht bedeutet. Weiter ist nach Maxwell, Rayleigh, van der Waals, das Potential V in der Kapillarschicht[2]):

$$V = -2a\varrho - \frac{c_2}{1.2}\frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{c_4}{1.2.3.4}\frac{d^4\varrho}{dh^4} - \cdots$$

Durch Integration findet man:

$$^1/_2\int_1^2 V\varrho dh = -a\int_1^2 \varrho^2 dh + \frac{c_2}{1.2}\int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh - \frac{c_4}{1.2.3.4}\int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh + \cdots \quad (2)$$

(1) und (2) geben also:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 498 (1900). Zurzeit schrieb ich S_2 statt S_T und S_1 statt S_N.

[2]) Wenn man auch nun wieder die Schicht durch ein stetiges Agens ersetzt.

$$^1/_2\int_1^2 V\varrho dh = -\int_1^2 S_T^2 dh \tag{3}$$

oder: die tangentielle Spannung ist der Intensitätsfaktor der potentiellen Energie der Kapillarschicht.

In der Theorie von Gauss, wo die Dichte als eine Konstante betrachtet wird, verschwinden selbstverständlich alle Differentialquotienten und man erhält:

$$\left.\begin{aligned} \int_1^2 S_T dh &= a\int_1^2 \varrho^2 dh \\ \text{und:}\quad ^1/_2\int_1^2 V\varrho dh &= -a\int_1^2 \varrho^2 dh. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Der Satz bleibt also auch in diesem Falle richtig. Irrigerweise hat nun aber Gauss den besagten Intensitätsfaktor als die Oberflächenspannung betrachtet[1]). Für die weitere Ausbildung der Theorie der Kapillarität ist es aber genügend, ohne weiteres eine Proportionalität zwischen Energie und Oberfläche anzunehmen, so dass die Bedeutung des Intensitätsfaktors nicht weiter mathematisch begründet zu werden braucht. Da nun das Experiment diesen Faktor als die Oberflächenspannung kennen lehrt, so ist es begreiflich, dass die Theorie im Einklang bleibt mit den Daten des Experiments, falls nur der besagte Intensitätsfaktor als die Oberflächenspannung eingeführt wird. Die sogenannte Kapillarenergie ist aber in Wirklichkeit ganz etwas anderes als die durch Gauss betrachtete potentielle Energie der molekularen Attraktionskräfte. Sie ist eine Grösse derselben Natur, wie z. B. die auswendige Arbeit bei der Ausdehnung eines Körpers oder bei der Verdampfung; d. h.: sie ist eine freie Energie. Steht ein Körper unter dem Einfluss eines gleichmässigen Drucks p, so ist bekanntlich diese freie Energie gegeben durch das Integral:

$$-\int p dv.$$

Sind v_1 und v_2 die spezifischen Volumina der Flüssigkeit, bzw. des Dampfs und bedeutet p_N den Dampfdruck, so ist die Änderung (Verminderung) der freien Energie bei der Verdampfung gegeben durch den Ausdruck:

$$p_N(v_2 - v_1)$$

usw.

Ebenso ist es nun bei der Änderung der Oberfläche der Kapillar-

[1]) Selbstverständlich bis auf eine Konstante: die Energie der flüssigen Phase im Innern der Flüssigkeit.

schicht. Bedeutet $\bar{p}_T$ den mittlern hydrostatischen Druck in der Richtung parallel der Oberfläche der Kapillarschicht und ist ζ ihre Dicke, so ist die Zunahme der freien Energie bei der Vergrösserung der Oberfläche um eine Einheit der Oberfläche gegeben durch den Ausdruck:

$$-\bar{p}_T\zeta^1). \tag{5}$$

Bei der Bildung der Kapillarschicht aus den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) ohne Volumänderung ist aber anderseits eine Quantität freie Energie:

$$-p_N\zeta \tag{6}$$

verloren gegangen. Es findet also im ganzen eine Zunahme der freien Energie statt, die gegeben ist durch den Ausdruck:

$$(p_N-\bar{p}_T)\zeta.$$

Stellen wir deshalb die Kapillarenergie (numerisch = Oberflächenspannung) durch H dar, so ist:

$$H=(p_N-p_T)\zeta. \tag{7}$$

Früher habe ich diesen Ausdruck für die Oberflächenspannung auf eine andere auch elementare Weise wie folgt abgeleitet[2]).

Denken wir uns zwei Streifen aus einem leichten festen Stoff verfertigt. Verbinden wir diese Streifen durch eine Flüssigkeitslamelle, und sei Fig. 1 ein Durchschnitt normal auf die Oberfläche der Lamelle und auf die Streifen. AB ist die Dicke, und wir wählen die Breite eins. Die beiden Streifen, verbunden durch die Flüssigkeitslamelle, können als System für sich nicht im Gleichgewicht sein. Wir müssen auf die

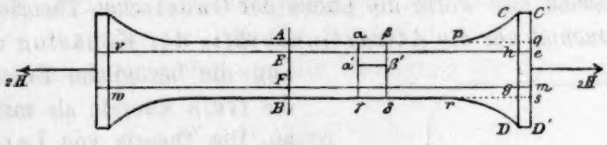


Fig. 1.

Streifen gleiche Kräfte nach aussen einwirken lassen, und dann sind diese Kräfte, als eine zweifache Kraft, gleich und entgegengesetzt der zweifachen Oberflächenspannung. Betrachten wir den Teil $ABDD'C'CA$ als ein System für sich. Die vertikalen Komponenten des äussern Drucks auf ApC und BrD sind entgegengesetzt gleich, und das ist auch der Fall bei den horizontalen Komponenten des äussern Drucks gegen pC, rD einerseits und $C'q$, $D's$ anderseits. Wir haben also nur die Wirkung

[1]) Pro Einheit der Oberfläche ist nämlich ζ numerisch das Volumen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 483 (1900).

der Flüssigkeit links von AB und den Aussendruck gegen den Flächenteil qS in Betracht zu ziehen. Die Wirkung der Flüssigkeit links von AB zerfällt wieder in zwei Teile. Wir konstruieren nämlich zwei Ebenen, den Oberflächen der Lamelle parallel, in Abständen gleich der Dicke der Kapillarschicht. Es seien diese Ebenen vh und wg. Die Wirkung gegen EF ist der hydrostatische Druck, welcher dem Aussendrucke gleich ist. Die Wirkungen gegen EF und em sind daher im Gleichgewicht. Nennen wir den hydrostatischen Druck in der Kapillarschicht parallel der Oberfläche $\bar{p}_T$ (pro Flächeneinheit), so ist die Wirkung, als ein Flächenintegral über AE berechnet gleich: $\int_1^2 p_T dh$; oder bedeutet $\bar{p}_T$ ein Mittelwert und ζ die Dicke der Kapillarschicht, so wird der Ausdruck:

$$\bar{p}_N \zeta.$$

Befindet sich unsere Lamelle in einem Gefäss, das weiter nichts als den reinen Dampf der Flüssigkeit enthält, so ist der Druck gegen qe gegeben durch:

$$p_N \zeta.$$

Die Differenz der (horizontalen) Wirkungen gegen qe und AE ist deshalb:

$$(p_N - p_T)\zeta.$$

Eine ähnliche Betrachtung für ms und FB gibt dasselbe Resultat. Also:

$$2(p_N - \bar{p}_T)\zeta = 2H$$

oder wieder:

$$H = (p_N - \bar{p}_T)\zeta \qquad (7)$$

Wir sehen also worin die Lücke der Gaussschen Theorie besteht: Gauss betrachtet nur die Attraktionskräfte der Kohäsion und sieht nun die bezügliche Energie statt die freie Energie als massgebend an. Die Theorie von Laplace ist nach derselben Seite hin unvollständig. Das sehen wir auf folgende Weise vielleicht am besten [1]). Betrachten wir in Fig. 2 ein Säulchen der Flüssigkeit bei CD anstossend an der Gefässwand. Bei CD wirkt von rechts und links der äussere Druck p; wenn nun zwischen den Molekeln nur Attraktionskräfte wirksam wären, so war die Resultante der Kräfte der Molekeln links von AB auf das Säulchen

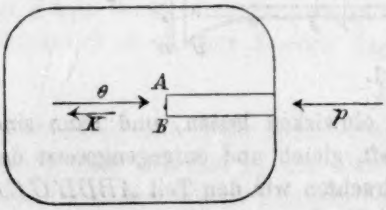


Fig. 2.

[1]) Wir betrachten also ein Gefäss ganz und gar gefüllt mit Flüssigkeit.

einzig und allein die Kohäsion K von rechts nach links. Die Bedingung für das Gleichgewicht förderte also:

$$K + p = 0 \quad \text{oder} \quad K = -p.$$

Da nun K den sogenannten Molekulardruck von Laplace darstellt, würde man also haben:

$$p = -\frac{a}{v^2}$$

und das ist absurd.

Ebenso wenig als es Kant und Laplace gelungen ist, ausschliesslich mit Hilfe der Attraktionskräfte von Newton eine Kosmogonie aufzubauen, ebenso ist es nicht möglich eine vollständige Theorie der Flüssigkeit und Kapillarität zu schaffen, ausschliesslich mit Hilfe von Attraktionskräften. Es war das Verdienst von Arrhenius als Antagonist der Newtonschen Attraktionskraft die abstossende Kraft des Strahlungsdrucks in der Kosmogonie eingeführt zu haben. Eine vollständige Theorie der Flüssigkeit und Kapillarität fordert ebenso solch eine Kraft. In einer Theorie, wo die Molekeln als elastische Kugeln angesehen werden, die gegeneinander prallen, ist diese Kraft bekanntlich der kinetische Druck. Die Natur dieser Kräfte ist aber noch wenig aufgeklärt. Im allgemeinen nimmt man an, dass die Radii der Stosssphäre grösser sind als die Diameter der Molekeln selbst, und da die kinetische Theorie nur die Radii der Stosssphäre kennen lehrt, wissen wir wenig von den Abmessungen der Molekeln selbst.

Den Antagonisten der Attraktionskräfte des klassischen Agens von Laplace habe ich den thermischen Druck genannt, weil er sich rasch ändert mit der Temperatur und ich habe diese Kraft immer durch den Buchstaben Θ angedeutet[1]). In Fig. 2 wirkt diese Kraft selbstverständlich von links nach rechts und die Bedingung für das Gleichgewicht fordert also:

$$K + p = \Theta, \quad \text{oder} \quad p = \Theta - K. \tag{8}$$

In der van der Waalsschen Theorie ist Θ gegeben durch den Ausdruck:

$$\frac{RT}{v - b}$$

und da K den Molekulardruck oder die Kohäsion von Laplace:

$$\frac{a}{v^2}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 280 (1893).

darstellt, finden wir in (8) die bekannte Zustandsgleichung von van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

wieder.

Dass die Oberflächenspannung nicht als der Intensitätsfaktor der potentiellen Energie der Kapillarschicht angesehen werden kann (wie man noch immer öfters meint), erkennt man auch folgender Weise. Betrachtet man den thermischen Druck als eine Kraft, die in einem Punkt der Kapillarschicht einen bestimmten Wert hat, unabhängig von der Richtung, und nennt man S_N und S_T die Kohäsionen in einer Richtung senkrecht, bzw. parallel der Oberfläche der Schicht, so ist: $p_N = \Theta - S_N$ und $p_T = \Theta - S_T$; deshalb nach Gleichung (7)

$$H = \int_1^2 (p_N - p_T)\, dh = \int_1^2 (S_T - S_N)\, dh.$$

Nun ist:

$$\int_1^2 S_N dh = a\int_1^2 \varrho^2 dh - \frac{3c_2}{1.2}\int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh + \frac{c_4}{1.2.3.4}\int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh - \cdots$$

und:

$$\int_1^2 S_T dh = a\int_1^2 \varrho^2 dh - \frac{c^2}{1.2}\int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh + \frac{c_4}{1.2.3.4}\int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh - \cdots$$ [1])

Nach (7) erhalten wir also für die Oberflächenspannung:

$$H = \frac{2c_2}{1.2}\int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh - \frac{4c_4}{1.2.3.4}\int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh + \frac{6c_6}{1.2.3.4.5.6}\int_1^2 \left(\frac{d^4\varrho}{dh^4}\right)^2 dh - \cdots \qquad (9)$$

Leitet man nun nach Laplacescher Weise den Molekulardruck bei einer kugelförmigen Masse ab, so findet man:

$$K = a(\varrho_1^2 - \varrho_2^2) + \left\{\frac{2c_2}{1.2}\int_1^2 \left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2 dh - \frac{4c_4}{1.2.3.4}\int_1^2 \left(\frac{d^2\varrho}{dh^2}\right)^2 dh + \cdots\right\}\frac{2}{R}$$ [2]) (10)

wo R den Radius der kugelförmigen Masse darstellt. Da nun der Ausdruck zwischen den Klammern in (10) gerade der Wert von H nach (9)

[1]) Vgl. z. B. Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 496 u. 498 (1900).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 714 (1899).

ist, so erkennt man deshalb auf zweierlei Weise, dass (9) und nicht (1) den Ausdruck für die Oberflächenspannung darstellt.

Weshalb die Theorien von Laplace und Gauss keinen Widerspruch hervorgebracht haben, zeigte ich schon früher[1]). Mit der Anwendung des klassischen Agens von Laplace und Gauss muss man übrigens vorsichtig sein. Hat man z. B. die Konstante der Spannungen dieses Agens, was die homogenen Phasen betrifft, den Daten des Experiments angepasst, so können die hieraus sich ergebenden Werte der Spannungen für die dazwischenliegende Kapillarschicht niemals viel von ihrem wirklichen Wert abweichen, aber es ist nicht notwendig, dass es nun auch ebenso ist mit den Werten der Energien. Die räumliche Ausbreitung der Molekeln könnten nämlich die Werte der Kohäsionen oder Spannungen auf andere Weise beeinflussen als z. B. die potentielle Energie oder das Potential in einem bestimmten Punkt. Die Thermodynamika kommt uns hier zur Hilfe. Wir wollen in dieser Arbeit annehmen, dass unser Agens sozusagen für die Spannungen zum Anprobieren fertig ist. Die Thermodynamika lehrt dann weiter die Energie kennen[2]). Dass viele Forscher sich reserviert gegenüber dem klassischen Agens von Laplace stellen, wird wohl hiermit zusammenhängen, dass man im allgemeinen mit seinen Folgerungen zu weit gegangen ist, ja, sogar das Agens identifiziert hat mit dem Stoffe selbst. Ich habe darauf schon öfters hingewiesen.

§ 2. Potentialfunktion der Attraktionskräfte.

Die Molekularkräfte wirken merkbar nur auf unmessbare kleine Abstände. Das hat Anlass gegeben zur Einführung des sogenannten Radius der Wirkungssphäre molekularer Attraktionskräfte. Die Einführung dieser Grösse dient im wesentlichen, um die Berechnung dieser Kräfte zu vereinfachen; es kommt hierauf nieder, dass man die Attraktion zwischen Körperteilen auf messbare Abstände vernachlässigt. Von einem streng wissenschaftlichen Standpunkte ist die Einführung solch einer Grösse im Widerspruch mit der allgemeinen Schwere. Wenn man nämlich experimentieren könnte mit Gefässen und Kapillaren, deren Wanddicke von der Grössenordnung des Monddurchmessers wäre, so wäre z. B. die kapillare Aufsteigung nicht mehr unabhängig von der Wanddicke der Kapillare. Da aber alle unsere Gefässe Dimensionen haben, welche klein sind gegen den Durchmesser eines Himmelskörpers und andrer-

[1]) Vgl. Ann. d. Phys. 4. Folge. **17**, 480 (1905).

[2]) Potentielle Energie des Agens und potentielle Energie der heterogenen Stoffe wollen wir also als verschiedene Grössen betrachten.

seits die übrigen Körper in- und ausserhalb des Laboratoriums genügend weit von der Flüssigkeit, mit der wir experimentieren, entfernt sind, können wir die Newtonschen Kräfte vernachlässigen. Wenn nun Laplace in seiner Theorie der Kapillarität die Anziehung im Abstande r zwischen zwei Masseinheiten durch $f(r)$ bezeichnet, so geht, wie Gauss bemerkt[1]), aus der zweiten Abhandlung „Supplément à la théorie de l'action capillaire" nämlich hervor, dass Laplace stillschweigend unter $f(r)$ nicht die gesamte Anziehung, sondern nur den Teil verstanden hat, der zu der gewöhnlichen Anziehung hinzutritt. Laplace bemerkt, dass er sich $f(r)$ nach Art einer Exponentialfunktion $e^{-\frac{r}{\lambda}}$ vorstellt, worin λ eine sehr kleine Länge bedeutet. Eine derartige Funktion ist auch die, wobei die Potentialfunktion gegeben ist durch die Formel:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

wo wieder λ eine ganz kleine Strecke bedeutet. Diese Funktion ist durch C. Neumann[2]) eingehend studiert; van der Waals zeigte, dass bei Benutzung dieser Funktion der Gradient der Dichte in der Kapillarschicht niemals unendlich wird. Bakker bewies, dass sie die einzige Funktion ist, wofür die Attraktion zwischen zwei homogenen Kugeln eine stetig abnehmende Funktion des Abstands zwischen ihren Zentren ist[3]) und dass unter Benutzung dieser Funktion die Kohäsionen zwischen den Teilen des klassischen Mediums von Laplace auf ähnliche Weise als die Tensionen des elektromagnetischen Mediums von Maxwell durch Oberflächenintegralen dargestellt werden können. Wir wollen eine vierte Eigenschaft hinzufügen.

Der Koeffizient in dem Ausdruck für das Potential der Attraktionskräfte des homogenen Agens:

$$V = -2a\varrho \quad \text{(Gauss, van der Waals)}$$

und der Koeffizient in dem Ausdruck für die Kohäsion:

$$K = a\varrho^2 \quad \text{(Laplace)}$$

werden gewöhnlich durch den gemeinsamen Buchstaben a angedeutet.

---

[1]) Allgemeine Grundlagen einer Theorie der Gestalt von Flüssigkeiten von Carl Friedrich Gauss. Übersetzt von Rudolf H. Weber. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften.

[2]) Allgemeine Untersuchungen über das Newtonsche Prinzip der Fernwirkungen usw. von Dr. C. Neumann.

[3]) Verhandlungen der Koninkl. Akademie van Wetenschappen. Amsterdam. November 1899.

Nun hat Weinstein die in den Theorien von Laplace, Poisson und Gauss auftretenden Konstanten einer eingehenden Diskussion unterzogen [1]). Bedeutet $f(r)$ die Kraftwirkung zweier um r von einander abstehenden Raumelemente, die beide die Masseinheit enthalten, und setzt man:

$$\int_x^\infty f(r)\,dr = \varphi(x)$$

so findet Laplace für den Molekulardruck oder Kohäsion seines eingeführten Agens:

$$K_L = 2\pi\varrho^2 \int_0^\infty dx \int_x^\infty r\varphi(r)\,dr. \tag{11}$$

Statt (11) kann man auch schreiben:

$$K_L = 2\pi\varrho^2 \int_0^{h'} dx \int_x^h r\varphi(r)\,dr$$

wenn die Beiträge zu den bezüglichen Integralen für die Werte h und h' ihrer bezüglichen Argumenten verschwinden. Setzt man weiter:

$$\psi(r) = -\int_r^d r^2\varphi(r)dr$$

wo wieder die Beiträge zu dem Integral für den Wert d seines Argumentes verschwindet, so wird der Koeffizient des Ausdruckes für die potentielle Energie pro Volumeinheit nach Gauss:

$K_G = -2\pi\psi(o)\varrho^2$ (Nullzustand bei unendlicher Verdünnung).

Weinstein hat nun gezeigt dass im allgemeinen die Grössen K_L und K_G nicht denselben Wert haben [2]). Im allgemeinen darf man also die beiden Koeffizienten, welche wir gemeinsam durch a dargestellt haben, nicht als gleichwertig betrachten. Für die Potentialfunktion:

$$-f\frac{e}{r}^{-\frac{r}{\lambda}}$$

hat man aber:

$$K_L = K_G$$

Weinstein findet nämlich:

$$K_L = K_G + 2\pi\varrho^2\left(x\int_x^\infty r\varphi(r)\,dr\right)_{x=0} - 2\pi\varrho^2\psi(\infty) \tag{12}$$

---

[1]) Wied. Ann. 27, S. 544—584 (1886).

[2]) Weinstein hat auch die Konstanten H_L und H_G diskutiert. Da Laplace und Gauss sich aber beschränkt haben auf ein Agens konstanter Dichte und die besagte Grösse eine Oberflächengrösse ist, hat es für uns keinen Zweck, die bezüglichen Rechnungen weiter zu verfolgen.

In unserm Fall ist:

$$\varphi(r) = f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

also: $$-\psi(r) = -f\int_r^\infty re^{-\frac{r}{\lambda}}\,dr = f\lambda\left\{re^{-\frac{r}{\lambda}} + \lambda e^{-\frac{r}{\lambda}}\right\};$$

deshalb: $$\psi(\infty) = f\lambda.\ \infty\,.e^{-\infty} = 0.$$

Weiter wird:

$$\int_r^\infty r\varphi(r)\,dr = f\lambda e^{-\frac{r}{\lambda}} \quad \text{oder} \quad x\int_x^\infty r\varphi(r)\,dr = f\lambda e^{-\frac{x}{\lambda}}\,.\,x$$

und also: $$\left(x\int_x^\infty r\varphi(r)\,dr\right)_{x=0} = 0.$$

Durch Substitution in (12):

$$K_L = K_G.$$

Poisson findet für den Ausdruck der Kohäsion:

$$K_P = 2\pi\varrho^2\int_x^\infty \frac{x^3}{3} f(x)\,dx.$$

Er integriert nun den Laplaceschen Ausdruck partiell und findet:

$$K_L = 2\pi\varrho^2\left(\chi(x)\,x\right)_0^\infty - 2\pi\varrho^2\int_0^\infty x\frac{d\chi(x)}{dx}\,dx \tag{13}$$

wo: $$\chi(r) = \int_r^\infty r\varphi(r)\,dr, \quad \text{also} \quad -\frac{d\chi(r)}{dr} = r\varphi(r)$$

(13) wird deshalb:

$$K_L = 2\pi\varrho^2\left(x\chi(x)\right)_0^\infty + 2\pi\varrho^2\int_0^\infty x^2\varphi(x)\,dx$$

Integriert man wieder partiell, so resultiert:

$$K_L = 2\pi\varrho^2\left[x\chi(x)\right]_0^\infty + 2\pi\varrho^2\left(\frac{x^3\varphi(x)}{3}\right)_0^\infty + \frac{2\pi\varrho^2}{3}\int_0^\infty x^3 f(x)\,dx. \tag{14}$$

Für die hier betrachtete Potentialfunktion:

$$\chi(x) = \int_x^\infty x\varphi(x)\,dx = \int_x^\infty fe^{-\frac{x}{\lambda}}\,dx = f\lambda e^{-\frac{x}{\lambda}};$$

also: $$\left(x\chi(x)\right)_0^\infty = f\lambda\left(xe^{-\frac{x}{\lambda}}\right)_0^\infty = f\lambda.\infty\,.e^{-\infty} = 0.$$

Weiter wird:

$$\frac{x^3\varphi(x)}{3} = \frac{f}{3}x^2e^{-\frac{x}{\lambda}} = \frac{f}{3}\,\frac{x^2}{1+\frac{x}{\lambda}+\frac{x^2}{1.2.\lambda^2}+\frac{x^3}{1.2.3.\lambda^3}+\cdots}$$

Deshalb: $$\left\{\frac{x^3\varphi(x)}{3}\right\}_0^\infty = 0.$$

Durch Substitution in (14) also:

$$K_L = K_P.$$

Für die Potentialfunktion:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

hat man deshalb: $K_L^4 = K_G = K_P.$

und wenn man also die Kohäsion (Molekulardruck) durch:

$$K = a\varrho^2$$

darstellt, so darf man die potentielle Energie der Volumeinheit des substituierten Agens durch:

$$W = \frac{1}{2}\, V\varrho = -a\varrho^2$$

darstellen, denn wir haben jetzt:

$$V = -2a\varrho.$$

Dass für das stetige Agens der klassischen Theorie bei der hier betrachteten Potentialfunktion die Werte K_L und K_G zusammenfallen, folgt auch unmittelbar aus den Ausdrücken, die ich fand, für die potentielle Energie pro Volumeinheit[1]):

$$W = -\frac{1}{8\pi f}\left\{\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 + \frac{V^2}{\lambda^2}\right\}$$

bzw. für die Kohäsion senkrecht zur Richtung der Kraftlinien:

$$S_T = \frac{1}{8\pi f}\left\{\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 + \frac{V^2}{\lambda^2}\right\}$$

und also:

$$W = -S_T^{\,2}) \quad \text{oder} \quad K_G = K_L.$$

Die Potentialfunktion:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r} \tag{15}$$

hat also folgende Eigenschaften:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 48, 23 (1904) und 33 (1900).

[2]) $-\frac{dV}{dh}$ ist die Kraftintensität und im Innern der homogenen Phase also Null. Die Gleichung $W = -S_T$ bleibt aber gültig.

1. Der Gradient der Dichte des Agens, das für die Kapillarschicht substituiert wird, ist immer endlich[1]).

2. Sie ist die einzige Funktion, wofür die Attraktion einer homogenen Kugel auf einen äussern Massepunkt eine stetige abnehmende Funktion des Abstands zwischen Massepunkt und Kugelzentrum ist[2]).

3. Die Spannungen (Kohäsionen) des Agens können ähnlich wie für das Medium in der Maxwellschen Theorie der Elektrizität und des Magnetismus durch Oberflächenintegralen angegeben werden[3]).

4. Die Koeffizienten der Ausdrücke für die Kohäsion des homogenen Agens nach Laplace, Gauss und Poisson erhalten denselben Wert. (Siehe oben.)

Alle diese Eigenschaften machen die Potentialfunktion (15) besonders brauchbar in einer Theorie der Kapillarität. Ebenso wie in vorhergehenden Arbeiten, wollen wir die Funktion (15) also wieder als Potentialfunktion der Attraktionskräfte des stetigen Agens ansehen.

Indentifizieren wir die auf diese Weise erhaltenen Ausdrücke für die Spannungen mit denen der Stoffe selbst, so ist es aber, wie schon oben bemerkt, im allgemeinen nicht gestattet, a priori die Formeln für die Energie, die man für das Agens findet, nun auch als gültig für die Stoffe selbst zu betrachten.

§ 3. Die Dicke der Kapillarschicht.

Mit Hilfe von (15) fand ich als Grössenordnung der Dicke der Kapillarschicht die Strecke:

$$\zeta = \frac{6}{5\pi f} \frac{a^2 (\varrho_1 - \varrho_2)^2}{H}.$$

Hierbei ist a der Koeffizient des Laplaceschen Ausdrucks des Molekulardrucks. (11) gibt uns leicht:

$$a = 2\pi f \lambda^2$$

und wir erhalten:

$$\zeta = \frac{12\lambda^2}{5} \frac{a (\varrho_1 - \varrho_2)^2}{H}\ ^4). \tag{16}$$

Es bleibt also noch übrig den Wert von $\frac{\zeta}{\lambda}$ zu bestimmen; wir

---

[1]) Van der Waals, letzter Abschnitt seiner thermodyn. Theorie der Kapillarität; Verh. d. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam. Deel I, Nr. 8 (1893); übersetzt in Zeitschr. f. physik. Chemie 13, 657 (1894) und Arch. Néerl. 28 (1894).

[2]) G. Bakker, Verh. d. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam. November 1899.

[3]) Ebenda. Dezember 1899.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 48, 35 (1904).

können nachher λ eliminieren. Hierzu gehen wir aus von dem Ausdruck für die Oberflächenspannung:

$$H = \pi f \lambda^2 (\varrho_1 - \varrho_2) \int_0^{\zeta} (h - \zeta - \lambda) e^{\frac{h-\zeta}{\lambda}} \frac{d\varrho}{dh} dh, \qquad (17)$$

die ich bei Benutzung von (15) abgeleitet habe[1]).

λ ist eine Strecke, die bestimmt ist durch den Radius der Attraktionssphäre und ist die Konstante in (15). In (17) müssen wir $\frac{\zeta}{\lambda}$ nun so gross wählen, dass für noch grössere Werte von $\frac{\zeta}{\lambda}$ der Wert von H nach (17) sich nicht nennenswert mehr ändert. Da nun an der Grenze der Kapillarschicht der Gradient $\frac{d\varrho}{dh}$ den Wert Null hat, ändert der Mittelwert von $\frac{d\varrho}{dh}$ sich nicht nennenswert, wenn wir ζ in der Nähe ihres richtigen Wertes etwas vergrössern. Ist $\overline{\frac{d\varrho}{dh}}$ ein Mittelwert, so lässt sich (17) schreiben:

$$H = \pi f \lambda^3 (\varrho_1 - \varrho_2) \left\{ 2\lambda - (2\lambda + \zeta) e^{-\frac{\zeta}{\lambda}} \right\} \left[-\overline{\frac{d\varrho}{dh}} \right]. \qquad (18)$$

Wir berechnen also den Ausdruck:

$$2\lambda - (2\lambda + \zeta) e^{-\frac{\zeta}{\lambda}},$$

für $\zeta = 5\lambda$, 6λ, 7λ bzw. 8λ und finden die Werte:

$$1{\cdot}94\lambda,\ 1{\cdot}980\lambda,\ 1{\cdot}992\lambda \text{ bzw. } 1{\cdot}996\lambda.$$

Da der Wert $\overline{\frac{d\varrho}{dh}}$ ein wenig (übrigens unbedeutend) abnimmt, mit Zunahme von ζ, können wir also praktisch $\zeta = 6\lambda$ und $6{\cdot}5\lambda$ nehmen. Wenn wir also setzen:

$$\zeta = 6{\cdot}5\lambda,$$

sind wir gewiss nicht weit von der Wahrheit entfernt.

In meiner vorhergehenden Arbeit[2]) fand ich schon: $\zeta > 5\lambda$ und setzte ich:

$$\zeta = 6\lambda.$$

Man findet durch Substitution in (16):

$$\zeta = \frac{15H}{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2}.$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 692 (1901).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 145 (1913).

Wie wir sehen, können wir ζ etwas grösser wählen. Mit $\zeta = 6{\cdot}5\,\lambda$ finden wir:

$$\zeta = \frac{17\,H}{a\,(\varrho_1 - \varrho_2)^2}.$$

Die Dicke einer Kapillarschicht ist aber keine Grösse wie eine Wellenlänge des Lichtes bestimmter Farbe. Wir tun darum am besten, zu schliessen, dass der Koeffizient in dem Zähler des Ausdruckes für λ etwa zwischen 15 und 17 gelegen ist.

Ist γ eine Konstante, so schreiben wir deshalb:

$$\zeta = \gamma \frac{H}{a\,(\varrho_1 - \varrho_2)^2}, \tag{19}$$

wo nun γ zwischen 15 und 17 liegt.

Aus dem Werte, welchen ich in meiner vorherigen Arbeit für die Dicke ζ der Kapillarschicht berechnet habe, folgt, dass die Kapillarschicht nur aus etwa 6 bis 7 Molekelreihen aufgebaut ist, und es ist selbstverständlich Geschmacksache, ob man die beiden äussern Reihen zur Kapillarschicht oder zu den homogenen Phasen rechnen will.

§ 4. Die Zahl von Avogadro.

Ist ε die Energie der Kapillarschicht pro Einheit der Masse und sind ε_1 und ε_2 die Energie der Flüssigkeit, bzw. des Dampfes, so setzen wir:

$$\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_1} = q.$$

Wenn S die Oberfläche der Kapillarschicht pro Einheit der Masse darstellt, so ist:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon = \frac{v_2}{v_1 + v_2}\, r_i = \left(H - T\frac{dH}{dt}\right) S,$$

und:

$$\varepsilon - \varepsilon_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2}\, r_i + \left(H - T\frac{dH}{dt}\right) S, \qquad \text{also:}$$

$$\frac{v_2}{v_1 + v_2}\, r_i - \left(H - T\frac{dH}{dt}\right) S = q\left\{\frac{v_1}{v_1 + v_2}\, r_i + \left(H - T\frac{dH}{dt}\right) S\right\}^{1)} \tag{20}$$

v_1 und v_2 sind die spezifischen Volumina der Flüssigkeit, bzw. des Dampfes, r_i ist die innere Verdampfungswärme und H die Oberflächenspannung.

Bedeutet N die Zahl von Avogadro, also die Zahl der Molekeln

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 154 (1913).

in einem Grammolekel, so wird der mittlere Abstand zwischen zwei Flüssigkeitsmolekeln gegeben durch den Ausdruck:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}},$$

wo M das Molekulargewicht und ϱ_1 die Flüssigkeitsdichte darstellt.

Ist n_1 die Zahl der Molekelschichten, die die Flüssigkeit zur Bildung der Kapillarschicht beigetragen hat, so ist also das Volumen dieser Quantität, wenn die Bildung der Kapillarschicht ohne Volumenänderung vor sich geht[1]):

$$n_1 S \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}}.$$

Ist v das spezifische Volumen der Kapillarschicht, so hat man deshalb, falls das Molekel sich bei der Verdampfung nicht ändert:

$$v = 2n_1 S \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}}.$$

Da wir nicht wissen, wie die Molekeln sich in der Kapillarschicht lagern (auch, wenn wir, wie hier nur Mittlerstände betrachten), können wir ebensowenig die Zahl ihrer Molekelreihen unmittelbar in Zusammenhang bringen mit ϱ_1, ϱ_2 und S; wir können uns aber eine dritte homogene Phase denken, die die mittlere Dichte $\bar{\varrho} = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$ der Kapillarschicht hat. In jedem Fall ist die Zahl n der Molekelreihen in dieser homogenen Schicht von derselben Grössenordnung, als die in der Kapillarschicht selbst[2]). Wir haben also:

$$v = nS\sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho}} = 2n_1 S\sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}} = 2n_2 S\sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_2}},$$

oder:
$$\frac{n^3}{\varrho_1+\varrho_2} = \frac{4n_1^3}{\varrho_1} = \frac{4n_2^3}{\varrho_2} = \frac{4(n_1^3+n_2^3)}{\varrho_1+\varrho_2}. \qquad (21)$$

Durch Substitution von S aus:

$$v = nS\sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho}}$$

[1]) Die Teilungsfläche von Gibbs soll die Kapillarschicht in zwei gleiche Volumenteile zerteilen.

[2]) Wir denken uns also eine Schicht von derselben Dicke wie die Kapillarschicht, aber nun gleichförmig mit Molekeln gefüllt. Selbstverständlich allein um anzugeben, was wir durch n verstehen.

in (20) erhält man für die Kubikwurzel der Zahl N von Avogadro:

$$\sqrt[3]{N} = {}^1\!/_2\, n \left\{ \frac{1-q}{1+q} + \frac{v_2 - v_1}{v_2 + v_1} \right\} \frac{Mr_i}{\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)(Mv)^{2/3}}. \qquad (22)$$

Man könnte nun den Ausdruck:

$$H(Mv)^{2/3}$$

als die molekulare freie Energie oder molekulare kapillare Energie benennen, und also den Ausdruck:

$\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)(Mv)^{2/3}$ (v = Volumen der Kapillarschicht pro Masseinheit)

die molekulare Energie der Kapillarschicht pro Einheit ihrer Oberfläche nennen. Eötvös, Ramsay und Shields haben aber die Grösse:

$H(Mv_1)^{2/3}$ (v_1 = spezifisches Volumen der Flüssigkeit)

als molekulare Kapillarenergie eingeführt und hierbei wichtige Gesetzmässigkeiten gefunden. Wir wollen also in (22) v durch v_1 ausdrücken. In der Nähe des Schmelzpunktes (und allgemeiner für tiefe Temperaturen) werden ϱ_2, und n_2 vernachlässigbar gegen ϱ_1 bzw. n_1 und (21) gibt:

$$n = n_1 \sqrt[3]{4}.$$

Weiter ist in diesem Falle:

$$v = 2v_1 \quad \text{oder:} \quad v^{2/3} = v_1^{2/3}\sqrt[3]{4} \quad \text{und:} \quad \frac{v_2 - v_1}{v_2 + v_1} = 1.$$

Durch Substitution in (22) erhalten wir deshalb:

$$\sqrt[3]{N} = \frac{n_1}{1+q} \frac{Mr_i}{\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)(Mv_1)^{2/3}}. \qquad (23)$$

Für tiefe Temperaturen finden wir also für die Kubikwurzel der Zahl von Avogadro:

$$\sqrt[3]{N} = \frac{n_1}{1+q} \frac{\text{molekulare innere Verdampfungswärme}}{\text{molekulare Energie der Kapillarschicht}^1)}.$$

Gibbs stellt den Ausdruck:

$$H - T\frac{dH}{dt}$$

durch ε_s dar. Wir setzen also:

$$\left(H - T\frac{dH}{dt}\right) Mv_1^{2/3} = [M\varepsilon_s].$$

---

[1]) Besser: Molekulare Energieänderung bei der Bildung der Kapillarschicht.

Setzen wir allgemein:

$$^1/_2 n_1 \left\{\frac{1-q}{1+q}+\frac{v_2-v_1}{v_2+v_1}\right\} \text{ oder: } {}^1/_2 n \left\{\frac{1-q}{1+q}+\frac{v_2-v_1}{v_2+v_1}\right\}\frac{1}{\sqrt[3]{4}} = i,$$

So wird (22):

$$\sqrt[3]{N} = i\,\frac{Mr_i}{[M\varepsilon_s]} \tag{24}$$

Der Koeffizient i enthält zwei unbekannte; nämlich q und n_1. Wir wollen also versuchen i auf andere Weise zu bestimmen. Denken wir uns hierzu, daß die homogenen Phasen bis zu der Gibbs'schen Teilungsfläche fortgesetzt werden[1]) und wählen wir diese Fläche in der Mitte der Kapillarschicht, so haben wir den Zustand erhalten, wie er wäre, wenn die Übergangsschicht aus einer einzigen Doppelschicht bestand und der Übergang zwischen Flüssigkeit und Dampf diskontinuierlich wäre. In diesem Falle ist, nach einer Bemerkung von Stefan, $q = 1$ oder: $\varepsilon_2 - \varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_1$; also:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2}$$

Nun fanden wir thermodynamisch die zwei Gleichungen[2]):

$$\varepsilon - \frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2} - T\left(\eta - \frac{\eta_1+\eta_2}{2}\right) + p\left(v - \frac{v_1+v_2}{2}\right) = HS$$

und

$$\eta - \frac{\eta_1+\eta_2}{2} = -S\frac{dH}{d} + \left(v - \frac{v_1+v_2}{2}\right)\frac{r}{nT},$$

also:

$$\varepsilon - \frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2} = S\left(H - T\frac{dH}{dt}\right) + \left(v - \frac{v_1+v_2}{2}\right)\frac{r_i}{u}\text{ [3]}. \tag{25}$$

Nennen wir den Wert, den die Oberflächenspannung in dem betrachteten Fall (Diskontinuität) haben würde: H' und die Oberfläche pro Einheit der Masse: S', so geht (25) über in:

$$S'\left(H' - T\frac{dH'}{dt}\right) = \frac{1}{2}\,\frac{\varrho_1-\varrho_2}{\varrho_1+\varrho_2}\,r_i\,. \tag{26}$$

Wir können die Relation (26) auch anders ableiten, falls wir isothermische Energieänderungen als potentielle Natur betrachten. Ist nämlich μA_1 die Zunahme der potentiellen Energie eines Molekels, wenn es aus dem Innern der Flüssigkeit in das Vakuum gebracht wird, so ist nach einer bekannten Betrachtung von Stefan bei diskontinuier-

[1]) Selbstverständlich denkt man sich gleichzeitig die Kapillarschicht supprimiert.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 653 (1910).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 2. Heft, 139 (1913). In den Gleichungen (8) und (10) loc. cit. muss T in dem Ausdruck $\frac{r_i}{uT}$ wegfallen. Der Druckfehler hat sonst keine Folge.

lichem Übergang $^1/_2 \mu A_1$ die Zunahme der potentiellen Energie, wenn das Molekel in die Oberfläche der Flüssigkeit gelangt. Da nun die Beiträge der Flüssigkeit bei der Bildung der Kapillarschicht:

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_1 + \varrho_2}$$

ist, so wird die Vergrösserung der potentiellen Energie bei der Bildung der Unstetigkeitsschicht:

$$\frac{1}{4} \frac{A_1 \varrho_1}{\varrho_1 + \varrho_2}.$$

Durch die Beseitigung des Dampfes haben wir indessen einen Fehler gemacht. Ist A_2 eine Grösse für den Dampf, übereinstimmend mit der Grösse A_1 für die Flüssigkeit, so sieht man sofort, dass der richtige Ausdruck für die Änderung der potentiellen Energie gegeben wird durch:

$$\frac{1}{4} \frac{(A_1 - A_2)\varrho_1}{\varrho_1 + \varrho_2}.$$

Auf ähnliche Weise findet man für die Abnahme der potentiellen Energie der Dampfmolekeln bei der Bildung der unstetigen Übergangsschicht:

$$\frac{1}{4} \frac{(A_1 - A_2)\varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2},$$

denn:

$$\frac{\varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}$$

sind die Beiträge des Dampfes bei der Bildung der Kapillarschicht. (Ohne Veränderung des Gesamtvolumens.) Da nun bei unserer Betrachtung der Ausdruck:

$$^1/_2(A_1 - A_2)$$

die Änderung der potentiellen Energie bei der Verdampfung pro Einheit der Masse darstellt, so finden wir also für die Energieänderung:

$$\frac{1}{2} \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} r_i.$$

Pro Einheit der Oberfläche ist die Energiezunahme gegeben durch:

$$H' - T \frac{dH'}{dt},$$

also pro Einheit der Masse durch:

$$S'\left(H' - T \frac{dH'}{dt}\right), \tag{28}$$

oder durch Gleichsetzung von (27) und (28):

$$S'\left(H' - T\frac{dH'}{dt}\right) = \frac{1}{2}\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} r_i, \tag{26}$$

Ist n_1 die Anzahl der Molekelreihen, die die Flüssigkeit bei der Bildung der Kapillarschicht beiträgt und S die wirkliche Oberfläche der Kapillarschicht, so hat man für tiefe Temperaturen:

$$S' = n_1 S,$$

und deshalb:

$$n_1 S\left(H' - T\frac{dH'}{dt}\right) = \frac{1}{2}\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} r_i. \tag{29}$$

Ist γ eine Konstante, so fanden wir in § 3 für die Dicke der Kapillarschicht:

$$\zeta = \gamma \frac{H}{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2}, \tag{19}$$

wo γ zwischen 15 und 17 liegt.

Für die Oberflächenspannung H hat man also:

$$H = \frac{1}{\gamma} a \zeta (\varrho_1 - \varrho_2)^2 \,^{1}), \tag{19a}$$

während (18) für eine diskontinuierliche Übergangsschicht geben würde:

$$H' = \pi f \lambda^5 (\varrho_1 - \varrho_2)^2 = {}^1/_2 a \lambda (\varrho_1 - \varrho_2)^2. \tag{30}$$

Da $\zeta = 6\lambda$ bis $6{\cdot}5\lambda$, finden wir also:

$$H' = {}^1/_{12} a \zeta (\varrho_1 - \varrho_2) \text{ bis } {}^1/_{13} a \zeta (\varrho_1 - \varrho_1)^2. \tag{30a}$$

Kraft (19a) und (30a):

$$\frac{H'}{H} = \frac{15}{12} \text{ bis } \frac{17}{13}\,^{2}).$$

Durch Substitution in (29):

$$n_1 S\left(H - T\frac{dH}{dt}\right) = i\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} r_i, \tag{31}$$

wenn i eine Zahl zwischen 0·38 und 0·40 darstellt.

Ist nun N die Zahl von Avogadro, so haben wir schon oben bemerkt, dass der Abstand (mittlere) zwischen zwei Molekeln der Flüssigkeit dargestellt wird durch den Ausdruck:

$$\left(\frac{M}{N\varrho_1}\right)^{1/3}.$$

---

[1]) Auch mit Hilfe der Formel, die van der Waals nach der Theorie von Laplace bei diskontinuierlichem Übergang zwischen der flüssigen, bzw. dampfförmigen Phase in seiner thermodynamischen Theorie der Kapillarität (§ 14) für H' findet, erhält man (30).

[2]) Gehörigerweise finden wir also für die Kapillarenergie bei stetigem Übergang einen kleinen Wert, wie bei diskontinuierlichem Übergang; der stetige Übergang ist also der stabilere Zustand.

Das Volumen der Quantität der Flüssigkeit, die zur Bildung der Kapillarschicht beigetragen hat, wird also:

$$n_1\left(\frac{M}{N\varrho_1}\right)^{1/3}S;$$

andererseits ist das Volumen gegeben durch:

$$^1/_2 v = \frac{1}{\varrho_1+\varrho_2},$$

also:

$$n_1\left(\frac{M}{N\varrho_1}\right)^{1/3}S = \frac{1}{\varrho_1+\varrho_2}.$$

Durch Substitution in (31) erhalten wir für die Kubikwurzel der Zahl N von Avogadro:

$$\sqrt[3]{N} = i\frac{\varrho_1-\varrho_2}{\varrho_1}\frac{Mr_i}{[M\varepsilon_s]}. \tag{32}$$

Da wir gesetzt haben:

$$S' = n_1 S,$$

haben wir die Dampfdichte gegen die Flüssigkeitsdichte vernachlässigt und ist (32) nur bewiesen für tiefe Temperaturen. Vernachlässigen wir ϱ_2 gegen ϱ_1, so wird also für tiefe Temperaturen:

$$\sqrt[3]{N} = i\frac{Mr_i}{[M\varepsilon_s]}, \quad \text{wo } i \text{ zwischen 0·38 und 0·40 liegt.} \tag{33}$$

wo nun:

Mr_i = molekulare innere Verdampfungswärme,

$[M\varepsilon_s]$ = molekulare Kapillarenergie; d. h. die molekulare Änderung der Energie (nicht freie Energie) bei der Bildung der Kapillarschicht pro Einheit der Oberfläche, ohne Änderung des Gesamtvolumens.

N = Zahl der Molekeln eines Molekelgramms, falls die Molekeln sich bei der Verdampfung nicht ändern.

§ 5. Prüfung der theoretischen Ergebnisse an den experimentellen Daten.

Nach Millikan [elektrische Ladung der Ionen in Gasen (1910)], Rutherford und Geiger [elektrische Ladung von α-Teilchen (1908)] und Planck [schwarze Strahlung (1901)] hat man:

$$N = 6{\cdot}2\,.\,10^{23}$$

Für Körper wie Argon, wo die Hypothese der van der Waalsschen Theorie am meisten verwirklicht ist, erhält man mit Hilfe der Grösse b der van der Waalsschen Zustandsgleichung denselben Wert.

Nach Geiger [Lebensdauer des Radiums (1908)] und Boltwood [Helium, entwickelt aus Radium (1901)] ist:

$$N = 7 . 10^{23} \text{ (ca.)},$$

während der Wert nach Perrin (Brownsche Bewegung 1909—1911):

$$N = 6{\cdot}85 . 10^{23}$$

zwischen den obigen Werten liegt.

Wo sehr auseinander laufende Methoden den Wert $6{\cdot}2 . 10^{23}$ geben, adoptieren wir erstens diesen Wert. Das linke Glied unserer Gleichung (33) wird deshalb:

$$\sqrt[3]{N} = 8{\cdot}527 . 10^{7}.$$

Schreiben wir allgemein:

$$\sqrt[3]{N} = i \frac{M r_i}{[M \varepsilon_s]},$$

so wird also der Koeffizient i:

$$i = \frac{8{\cdot}527 . 10^{7} . [M \varepsilon_s]}{M r_i}.$$

Dieser Wert soll nun nach unserer Theorie zwischen 0·38 und 0·40 liegen.

Da die Dampfdichte noch weit oberhalb des Schmelzpunkts vernachlässigt werden kann, führen wir im allgemeinen die Berechnung nur für eine einzige Temperatur durch. Wenn die Daten nicht fehlen, berechnen wir i für eine Temperatur in der unmittelbaren Nähe des Schmelzpunkts und liegen nicht die nötigen experimentellen Daten vor, so wählen wir eine Temperatur nicht allzu weit von dem Schmelzpunkt entfernt.

Schwefelkohlenstoff bei 0°.

Die Flüssigkeitsdichte ϱ_1 ist bei 0° ungefähr 1·3, während $u = v_2 - v_1$ nach Zeuner berechnet wird auf 1758·7; ϱ_2 kann also gegen ϱ_1 vernachlässigt werden.

Nach Ramsay und Shields hat man für die Oberflächenspannung H bei 46·1 und 19·4°: $H = 29{\cdot}41$, bzw. 33·58; hieraus folgt:

$$-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}156 \quad \text{und} \quad H - T\frac{dH}{dt} = 79{\cdot}19.$$

Nach Thorpe hat man für die Flüssigkeitsdichte bei 46·1 und 19·4°: $\varrho_1 = 1{\cdot}223$, bzw. 1·264, also: $-\frac{d\varrho_1}{dt} = 0{\cdot}0016$. Bei 0° findet man deshalb: $\varrho_1 = 1{\cdot}295$. Das Molekulargewicht ist $M = 76$. Nach Regnault hat man für die Verdampfungswärme bei 0°: $r = 90$ Kal. In

Arbeitseinheiten erhalten wir also für die molekulare Verdampfungswärme:

$$Mr = 90.4{\cdot}2.10^7.76 = 28728.10^7$$

Für die auswendige Arbeit können wir setzen:

$$Mpu = RT = 8{\cdot}34.10^7.273 = 2276{\cdot}8.10^7.$$

Für die molekulare innere Verdampfungswärme erhalten wir also:

$$Mr_i = (28728 - 2276{\cdot}8).10^7 = 26451{\cdot}2.10^7.$$

Wir erhalten nun folgende Rechnung:

$$\begin{aligned}
\log M &= 1{\cdot}8808136 \\
\log \varrho_1 &= \underline{0{\cdot}1122698} \\
&\quad 1{\cdot}7685438 \\
\log\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} &= 1{\cdot}1790292 \\
\log\left(H - T\frac{dH}{dt}\right) &= \underline{1{\cdot}8986703} \\
\log [M\varepsilon_s] &= 3{\cdot}0776995 \\
\log \sqrt[3]{N} &= \underline{7{\cdot}9307972} \\
&\quad 11{\cdot}0084967 \\
\log Mr_i &= \underline{11{\cdot}4224453} \\
\log i &= 0{\cdot}5860514 - 1 \\
i &= \underline{0{\cdot}386}
\end{aligned}$$

Benzol bei 80·2 und 20°.

Nach Ramsay und Shields ist H bei 80 und 90°: 20·28, bzw. 19·16; also $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}112$ [1]) und $H - T\frac{dH}{dt} = 59{\cdot}82$. Für ϱ_1 bei denselben Temperaturen finden sie $\varrho_1 = 0{\cdot}8127$, bzw. 0·8042; also: $-\frac{d\varrho_1}{dt} = 0{\cdot}00085$. Bei 80·2 wird deshalb:

$$\varrho_1 = 0{\cdot}8127.$$

Das Molekulargewicht M ist 78 und Brown (1905) findet für die Verdampfungswärme bei 80·2°: $r = 94{\cdot}9$ Kal. In Arbeitseinheiten also:

$$Mr = 94{\cdot}9.4{\cdot}2.10^7.78 = 31089{\cdot}24.10^7.$$

[1]) In meiner vorherigen Arbeit berechnete ich H für 5·4° und schrieb 3·192 statt 3·047. γ wird also 0·0044 statt 0·0042 und das Mittel zwischen den Werten von Timberg und Ramsay u. Shields 0·00445.

Für die auswendige Arbeit haben wir:

$$8{\cdot}34\,.\,10^7\,.\,353{\cdot}2 = 2945{\cdot}69\,.\,10^7,$$

also:

$$Mr_i = 28143{\cdot}55\,.\,10^7.$$

Die Rechnung wird nun:

$$\log M = 1{\cdot}8920946$$
$$\log \varrho_1 = \underline{0{\cdot}9099303 - 1}$$
$$1{\cdot}9821643$$
$$\log\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 1{\cdot}3281095$$
$$\log\left(H - T\frac{dH}{dt}\right) = \underline{1{\cdot}7768464}$$
$$3{\cdot}1049559$$
$$\log \sqrt[3]{N} = \underline{7{\cdot}9307972}$$
$$11{\cdot}0357531$$
$$\log Mr_i = \underline{11{\cdot}4493781}$$
$$\log i = 0{\cdot}5863750 - 1$$
$$i = 0{\cdot}386$$

Unterhalb 80° liegen keine Beobachtungen von Ramsay und Shields vor. Feustel[1]) hat aber auch für Benzol zwischen 19 und 57° die Oberflächenspannung bestimmt. Er findet zwischen diesen Temperaturen eine lineare Beziehung. Bei 19 und 57° wird H 3·10, bzw. 2·55 (mg/mm); also $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}0145$. Benutzt man dyne und cm, so ist also: $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}142$, und weiter: $H - T\frac{dH}{dt} = 71{\cdot}87$. Für die Flüssigkeitsdichte gibt der „Recueil de Constantes physiques“ (1913) bei 20° $\varrho_1 = 0{\cdot}88$. Nach Regnault ist zwischen 7° und 215° die Gesamtwärme:

$$109 + 0{\cdot}2443\,t - 0{\cdot}0_3 1315\,t^2 \text{ Kal.}$$

Hieraus finden wir bei 20° den Wert 113·83. Weiter nehmen wir als Mittelwert von verschiedenen Werten für die spezifische Wärme der Flüssigkeit [Pickering 0·4066 (10°), Forch 0·413 (18°), Regnault oberhalb 21°: 0·436]: $c = 0{\cdot}4066$ und erhalten für die Verdampfungswärme:

$$r = 113{\cdot}83 - 20\,.\,0{\cdot}4066 = 105{\cdot}7 \text{ Kal.}$$

In Arbeitseinheiten ist deshalb:

[1]) Ann. d. Phys. [4] 16, 61 (1905).

$$Mr = 105{\cdot}7 \,.\, 4{\cdot}2 \,.\, 10^7 \,.\, 78 \quad = 34624{\cdot}2 \,.\, 10^7 .$$

Die auswendige Arbeit wird:

$$RT = 8{\cdot}34 \,.\, 293 \,.\, 10^7 \quad = \underline{2443{\cdot}6 \,.\, 10^7}$$

oder: $$Mr_i = 32180{\cdot}6 \,.\, 10^7$$

Das gibt folgende Berechnung:

$$\log M = 1{\cdot}8920946$$
$$\log \varrho_1 = \underline{0{\cdot}9444827 - 1}$$
$$1{\cdot}9476119$$
$$\log \left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 1{\cdot}2984079$$
$$\log H - T\frac{dH}{dt} = \underline{1{\cdot}8565476}$$
$$\log [M\varepsilon_s] = 3{\cdot}1549555$$

$$\log [M\varepsilon_s] = 3{\cdot}1549555$$
$$\log \sqrt[3]{N} = \underline{7{\cdot}9307972}$$
$$11{\cdot}0857527$$
$$\log Mr_i = \underline{11{\cdot}5075941}$$
$$\log i = 0{\cdot}5781586 - 1$$
$$i = \underline{0{\cdot}378}$$

Hätten wir durch Extrapolation die spezifische Wärme nach Regnault berechnet, so hätten wir einen etwas höhern Wert für i erhalten. Wir bemerken aber, dass andererseits Feustel die Oberflächenspannung gegen Luft gemessen hat.

Die theoretisch abgeleitete Formel:

$$\sqrt[3]{N} = i\,\frac{Mr_i}{[M\varepsilon_s]},$$

wo i zwischen 0·38 und 0·40 liegt, ist abgeleitet für Temperaturen, wobei die Dampfdichte vernachlässigt werden kann. Unsere Theorie sagt nichts aus über die Abhängigkeit von i mit der Temperatur. Die Berechnung lehrt nun, dass, ebenso wie wir hier für Benzol finden, der Koeffizient i bei tiefen Temperaturen ein wenig mit der Temperatur zunimmt. Die meisten Berechnungen könnten wir nur ausführen für Temperaturen ziemlich weit oberhalb des Schmelzpunkts. Die berechneten Zahlen für i sind also im allgemeinen höher als wie sie ausfallen würden, wenn wir die Berechnung in der Nähe des Schmelzpunkts hätten durchführen können. Für diese letzte Temperatur ist eigentlich unsere Formel aufgestellt.

Äther bei 15·5 und 34·9°.

Nach Ramsay und Shields ist die Oberflächenspannung bei 20° und 40°: 16·49, bzw. 14·05. Hieraus folgt: $H - T\frac{dH}{dt} = 52{\cdot}24$. Für die Flüssigkeitsdichten geben diese Forscher bei 20° und 40°: 0·7143, bzw. 0·6894. Bei 15·5° also:

$$\varrho_1 = 0{\cdot}7143 + 4{\cdot}5 \,.\, 0{\cdot}00124 = 0{\cdot}7199.$$

Dieselben Forscher geben für die Verdampfungswärme $r = 89{\cdot}25$ Kal. In Arbeitseinheiten erhalten wir also:

$$Mr = 89{\cdot}25 \,.\, 4{\cdot}2 \,.\, 10^7 \,.\, 74 = 27648{\cdot}9 \,.\, 10^7$$

die auswendige Arbeit ist: $Mpu = 8{\cdot}34 \,.\, 288{\cdot}5 \,.\, 10^7 = 2406{\cdot}1 \,.\, 10^7$

also: $Mr_i = 25242{\cdot}8 \,.\, 10^7$

Die Berechnung wird also:

$$\log M = 1{\cdot}8692317$$
$$\log \varrho_1 = \underline{0{\cdot}8572722 - 1}$$
$$2{\cdot}0119595$$
$$\log \left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 1{\cdot}3413063$$
$$\log H - T\frac{dH}{dt} = \underline{1{\cdot}7180032}$$
$$\log [M\varepsilon_s] = 3{\cdot}0593095$$

$$\log [M\varepsilon_s] = 3{\cdot}0593095$$
$$\log \sqrt[3]{N} = \underline{7{\cdot}9307972}$$
$$10{\cdot}9901067$$
$$\log Mr_i = \underline{11{\cdot}4021375}$$
$$\log i = 0{\cdot}5879692$$
$$i = 0{\cdot}387$$

Bei $34{\cdot}9^0$ findet man für die Flüssigkeitsdichte:

$$\varrho_1 = 0{\cdot}6894 + 5{\cdot}1 \,.\, 0{\cdot}00124 = 0{\cdot}6957,$$

während Zeuner nach den Angaben von Regnault für die innere Verdampfungswärme berechnet: $r_i = 82$ Kal. In Arbeitseinheiten finden wir deshalb:

$$Mr_i = 82 \,.\, 4{\cdot}2 \,.\, 10^7 \,.\, 74 = 25485{\cdot}6.$$

Die Berechnung wird nun:

$$\log M = 1{\cdot}8692317$$
$$\log \varrho_1 = \underline{0{\cdot}8424220}$$
$$2{\cdot}0268097$$
$$\log \left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 1{\cdot}3512065$$
$$\log H - T\frac{dH}{dt} = \underline{1{\cdot}7180032}$$
$$\log (M\varepsilon_s) = 3{\cdot}0692097$$

$$\log [M\varepsilon_s] = 3{\cdot}0692097$$
$$\log \sqrt[3]{N} = \underline{7{\cdot}9307972}$$
$$11{\cdot}0000069$$
$$\log Mr_i = \underline{11{\cdot}4062948}$$
$$\log i = 0{\cdot}5937121$$
$$i = 0{\cdot}392$$

Tetrachlorkohlenstoff bei 20^0 und $77{\cdot}8^0$.

Nach Ramsay und Shields ist H bei 20^0 und 80^0, 25·68, bzw 18·71; also $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}116$ und $H - T\frac{dH}{dt} = 61{\cdot}13$. Weiter ist $M = 154$ und $\varrho_1 = 1{\cdot}594$ bei 20^0. Nach Zeuner (Tabelle Regnault) ist $r_i = 47{\cdot}14$; deshalb: $Mr_i = 47{\cdot}14 \,.\, 4{\cdot}2 \,.\, 10^7 \,.\, 154 = 30492 \,.\, 10^7$ Das gibt folgende Berechnung:

$$\log M = 2{\cdot}1875207$$
$$\log \varrho_1 = \underline{0{\cdot}2024883}$$
$$1{\cdot}9850324$$
$$\log\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 1{\cdot}3233549$$
$$\log H - T\frac{dH}{dt} = 1{\cdot}7862544$$
$$\log(M\varepsilon_s) = 3{\cdot}1096093$$

$$\log[M\varepsilon_s] = 3{\cdot}1096093$$
$$\log \sqrt[3]{N} = \underline{7{\cdot}9307972}$$
$$11{\cdot}0404065$$
$$\log Mr_i = \underline{11{\cdot}4841717}$$
$$\log i = 0{\cdot}5562348 - 1$$
$$i = 0{\cdot}360$$

Ramsay und Shields geben bei 80° und 90° für H: 18·71, bzw. 17·60; also $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}111$ und $H - T\frac{dH}{dt} = 57{\cdot}89$. Weiter findet man nach den Daten dieser Forscher für die Flüssigkeitsdichte bei 77·8: $\varrho_1 = 1{\cdot}4811$, während Tyrer (1911) für die Verdampfungswärme 46·8 Kal. findet; das gibt:

$Mr = 46{\cdot}8 . 4{\cdot}2 . 10^7 . 154$ (in Arbeitseinheiten: $= 30270{\cdot}24 . 10^7$)

Die auswendige Arbeit ist:

$RT = 8{\cdot}34 . 10^7 . 350{\cdot}8 = 2925{\cdot}67 . 10^7$

Für die innere Verdampfungswärme erhalten wir also: $27344{\cdot}57 . 10^7$

Das gibt folgende Berechnung:

$$\log M(154) = 2{\cdot}1875207$$
$$\log \varrho_1 = 0{\cdot}1705844$$
$$\log\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 1{\cdot}3446242$$
$$\log H - T\frac{dH}{dt} = 1{\cdot}7626035$$
$$\log[M\varepsilon_s] = 3{\cdot}1072277$$

$$\log[M\varepsilon_s] = 3{\cdot}1072277$$
$$\log \sqrt[3]{N} = \underline{7{\cdot}9307972}$$
$$11{\cdot}0380249$$
$$\log Mr_i = \underline{11{\cdot}4368715}$$
$$\log i = 0{\cdot}6011534 - 1$$
$$i = 0{\cdot}399$$

77·8° ist aber für unsere Berechnungen schon ziemlich hoch.

Äthylacetat bei 77·3°.

Für Äthylacetat findet Brown (1903) bei 77·3° für die Verdampfungswärme: $r = 88{\cdot}4$ Kal.

Nach Ramsay und Shields ist bei 80 und 90°: $H = 16{\cdot}32$, bzw. 15·14; also: $H - T\frac{dH}{dt} = 57{\cdot}97$ und für die Flüssigkeitsdichte erhalten wir: $\varrho_1 = 0{\cdot}8281$ nach ihren Angaben.

Das Molekulargewicht ist 88 und nach Brown finden wir für die Verdampfungswärme (molekulare):

$$Mr = 88{\cdot}4\,.\,4{\cdot}2\,.\,10^7\,.\,88 = 32672{\cdot}63;$$

die auswendige Arbeit wird $RT = 8{\cdot}34\,.\,10^7\,.\,350{\cdot}3 = 2921{\cdot}50;$

die innere Verdampfungswärme wird: $29751{\cdot}1.$

Das gibt folgende Berechnung:

$$\log M = 1{\cdot}9444827$$
$$\log \varrho_1 = 0{\cdot}9180828 - 1$$
$$\log\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 1{\cdot}3509333$$
$$\log H - T\frac{dH}{dt} = 1{\cdot}7632033$$
$$\log [M\varepsilon_s] = 3{\cdot}1141366$$

$$\log [M\varepsilon_s] = 3{\cdot}1141366$$
$$\log \sqrt[3]{N} = 7{\cdot}9307972$$
$$11{\cdot}0449338$$
$$\log Mr_i = 11{\cdot}4735030$$
$$\log i = 0{\cdot}5714308 - 1$$
$$i = 0{\cdot}373$$

Stickstoff bei 65·6° (abs.).

In der Formel:

$$\log p_k - \log p = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right) \qquad (34)$$

für die Dampfspannung gesättigter Dämpfe ist f eine Temperaturfunktion.

Für die kritischen Daten gibt Olszewski: $T_k = -146$ oder 127 abs. und $p_k = 33{\cdot}6$ Atm. Fischer und Alt (1902) finden bei $-208{\cdot}2$ und $-206{\cdot}6$ für die Tensionen des gesättigten Dampfes: 12, bzw. 16. Nach Formel (34) erhalten wir also bei 64·8° (abs.).

$$f = \frac{64{\cdot}8\,(\log 33{\cdot}6 - \log {}^{12}/_{76})}{62{\cdot}2} = \frac{64{\cdot}8\,.\,2{\cdot}328}{62{\cdot}2} = 2{\cdot}4253$$

oder, wenn in (34) Nep. Log. benutzt werden:

$$f = 5{\cdot}5845.$$

Auf ähnliche Weise finden wir bei 66·4° (abs.):

$$f = \frac{66{\cdot}4\,(\log 33{\cdot}6 - \log {}^{16}/_{76})}{60{\cdot}6} = \frac{66{\cdot}4\,.\,2{\cdot}2033}{60{\cdot}6} = 2{\cdot}414$$

oder bei Benutzung von Nep. Log. in (34):

$$f = 5{\cdot}5582.$$

Zwischen 64·8 und 66·4° ist also:

$$-\frac{df}{dt} = 0{\cdot}0164.$$

Aus (34) folgt:

$$\frac{d\,\text{Nep. Log.}\,p}{dt} = f\frac{T_k}{T^2} - \left(\frac{T_k}{T} - 1\right)\frac{df}{dt}.$$

Das gibt für die molekulare Verdampfungswärme bei tiefen Temperaturen:

$$Mr = RT^2\frac{d\,\text{Nep. Log.}\,p}{dt} = R\left\{fT_k - T(T_k - T)\frac{df}{dt}\right\}.$$

Für die Temperatur: $\frac{64{\cdot}8 + 66{\cdot}4}{2} = 65{\cdot}6$ (abs.) können wir also setzen:

$$f = \frac{5{\cdot}5845 + 5{\cdot}5582}{2} = 5{\cdot}5713$$

und erhalten für die molekulare Verdampfungswärme:

$$Mr = R\{5{\cdot}5713 \,.\, 127 + 65{\cdot}6 \,.\, 61{\cdot}4 \,.\, 0{\cdot}0164\} = R\{707{\cdot}55 + 66{\cdot}057\}$$
$$= 8{\cdot}34 \,.\, 10^7 \,.\, 773{\cdot}61.$$

Die Ausdehnungsarbeit wird:

$$Mpu = RT = 8{\cdot}34 \,.\, 10^7 \,.\, 65{\cdot}6$$

und deshalb: $Mr_i = 8{\cdot}34 \,.\, 10^7 \,.\, 708 = 5904{\cdot}72 \,.\, 10^7$.

Nach Baly und Donnan haben wir für die molekulare Oberflächenenergie:

$$H(Mv_1)^{2/3} = 2{\cdot}022\,(124{\cdot}29 - T)$$

also:
$$-\frac{1}{H}\frac{dH}{dt} = \frac{2}{3}k + \frac{1}{124{\cdot}29 - T}$$

wo k den Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit darstellt. Für 65·6° erhalten wir weiter aus der Formel von Baly und Donnan für die Flüssigkeitsdichte:

$$\varrho_1 = 0{\cdot}853736 - 0{,}00476\,(T - 68)$$

durch Extrapolation:

$$k = -\frac{1}{\varrho_1}\frac{d\varrho_1}{dt} = \frac{0{\cdot}00476}{0{\cdot}86516} = 0{\cdot}00550.$$

Deshalb:

$$-\frac{1}{H}\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}00366 + \frac{1}{58{\cdot}69} = 0{\cdot}02069 \text{ und: } 1 - \frac{T}{H}\frac{dH}{dt} = 2{\cdot}35726.$$

Also:

$$[M\varepsilon_s] = 2{\cdot}35726 \,.\, 2{\cdot}022 \,.\, 58{\cdot}69$$
$$\log[M\varepsilon_s] = 2{\cdot}4467602$$
$$\log \sqrt[3]{N} = 7{\cdot}9307972$$
$$10{\cdot}3775574$$
$$\log Mr_i = 10{\cdot}7711978$$
$$\log i = 0{\cdot}6063596 - 1$$
$$i = 0{\cdot}404$$

Sauerstoff bei $-210°$ (63 abs.).

Nach Alt (1906) hat man für die Verdampfungswärme bei dieser Temperatur: $r = 55{\cdot}5$ Kal.

In Arbeitseinheiten also:

$$Mr = 32.55{\cdot}5.4{\cdot}2.10^7 = 7459{\cdot}2.10^7$$

für die Ausdehnungsarbeit ist: $Mpu = RT = 525{\cdot}4.10^7$

die innere molekulare Verdampfungsw. ist also: $6933{\cdot}8.10^7$

Baly und Donnan geben für die molekulare Oberflächenenergie:

$$H(Mv_1)^{2/3} = 1{\cdot}917\,(153{\cdot}77 - T)$$

und:

$$\varrho_1 = 1{\cdot}238874 - 0{\cdot}00481\,(T - 68).$$

Durch Extrapolation für 63° abs.: $\varrho_1 = 1{\cdot}26292$, ein Wert, der übereinstimmt mit dem Wert 1·2746 bei −210·4° nach Mathias und Kamerlingh Onnes und:

$$\frac{d\varrho_1}{dt} = -0{\cdot}00481 \quad \text{oder} \quad k = -\frac{1}{\varrho_1}\frac{d\varrho_1}{dt} = 0{\cdot}003808.$$

Weiter wird:

$$-\frac{1}{H}\frac{dH}{dt} = \frac{2}{3}k + \frac{1}{153{\cdot}77 - 63} = 0{\cdot}00254 + 0{\cdot}0112 = 0{\cdot}0137.$$

Deshalb:

$$1 - \frac{T}{H}\frac{dH}{dt} = 1{\cdot}8631$$

und:

$$[M\varepsilon_s] = 1{\cdot}8631\,.\,1{\cdot}917\,.\,90{\cdot}77$$

$$\log[M\varepsilon_s] = 2{\cdot}5108006$$

$$\log\sqrt[3]{N} = 7{\cdot}9307972$$

$$10{\cdot}4415978$$

$$\log Mr_i = 10{\cdot}8409713$$

$$\log i = 0{\cdot}6006265 - 1$$

$$i = 0{\cdot}398$$

Kohlensäure bei −57°.

Cailletet und Mathias geben für die Verdampfungswärme zwischen −25 und 31°:

$$r^2 = 118{\cdot}485\,(31 - t) - 0{\cdot}4707\,(31 - t)^2.$$

Bei der niedrigsten Temperatur, wofür die Formel Gültigkeit hat (−25°), ist aber die Dampfspannung bereits mehr als 17 Atmosphären. Da nun unsere Betrachtungen allein gültig sind für Temperaturen, wobei die Dampfdichte vernachlässigt werden kann, können wir die Berechnung nicht durchführen. Um aber etwas über die Grössenordnung von i zu kennen, extrapolieren wir für −57° und finden:

$$r = 82{\cdot}336 \text{ Kal.}$$

oder:

$$Mr = 44\,.\,82{\cdot}336\,.\,4{\cdot}2\,.\,10^7$$

weiter ist: $Mpu = RT = 8{\cdot}34 \,.\, 216 \,.\, 10^7$

also: $Mr_i = 13414{\cdot}6 \,.\, 10^7$

Verschaffelt findet für die Oberflächenspannung bei $-24{\cdot}3$ und $8{\cdot}9^0$: $H = 9{\cdot}21$, bzw. $2{\cdot}90$.

Zwischen diesen Temperaturen hat man also:

$$-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}19.$$

Durch Extrapolation bei linearer Abnahme von H würden wir also finden:

$$H - T\frac{dH}{dt} = 56{\cdot}46.$$

Behn (1900) gibt für die Densität bei -50 und 60^0: $\varrho_1 = 1{\cdot}154$, bzw. $1{\cdot}191$; also für -57^0: $\varrho_1 = 1{\cdot}18$.

Die Berechnung wird deshalb:

$$\log\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 1{\cdot}0477138$$

$$\log H - T\frac{dH}{dt} = \underline{1{\cdot}7517409}$$

$$\log [M\varepsilon_s] = 2{\cdot}7994547$$

$$\log [M\varepsilon_s] = 2{\cdot}7994547$$

$$\log \sqrt[3]{N} = \underline{7{\cdot}9307972}$$

$$10{\cdot}7302519$$

$$\log Mr_i = \underline{11{\cdot}1275900}$$

$$\log i = 0{\cdot}6026619 - 1$$

$$\underline{i = 0{\cdot}4005}$$

Kohlenoxyd bei $102{\cdot}8^0$ abs.

Nach Olszewski (1884) ist die kritische Temperatur $-139{\cdot}5^0$ oder $133{\cdot}5^0$ abs. und der kritische Druck 35·5 Atm. Bei $-172{\cdot}2$ oder $100{\cdot}8^0$ abs. ist $p = 4{\cdot}6$ Atm. Das gibt:

$$f = \frac{100{\cdot}8\,(\log 35{\cdot}5 - \log 4{\cdot}6)}{32{\cdot}7} = \frac{100{\cdot}8 \,.\, 0{\cdot}88747}{32{\cdot}7}$$

oder: $\log f = 0{\cdot}4370664.$

Bei Benutzung von Nep. Log. in Formel (34) also:

$$f = 6{\cdot}2992.$$

Bei $-168{\cdot}2$ oder $104{\cdot}8^0$ abs. ist $p = 6{\cdot}3$; also:

$$f = \frac{104{\cdot}8\,(\log 35{\cdot}5 - \log 6{\cdot}3)}{28{\cdot}7} = \frac{104{\cdot}8 \,.\, 0{\cdot}75089}{28{\cdot}7} = 2{\cdot}7419,$$

oder bei Benutzung von Nep. Log. in Formel (34):

$$f = 6{\cdot}3135.$$

Zwischen $100{\cdot}8$ und $104{\cdot}8^0$ ist deshalb:

$$\frac{df}{dt} = 0{\cdot}0036.$$

Für die Temperatur:

$\frac{100{\cdot}8 + 104{\cdot}8}{2} = 102{\cdot}8$ abs. können wir deshalb setzen: $f = 6{\cdot}3063$

und also:

$$Mr = R(6{\cdot}3063 \,.\, 133{\cdot}5 - 102{\cdot}8 \,.\, 30{\cdot}7 \,.\, 0{\cdot}0036) = 8{\cdot}34 \,.\, 10^7 \,.\, 830{\cdot}53$$

Die auswendige Arbeit wird: $RT = 8{\cdot}34 \,.\, 10^7 \cdot 102{\cdot}8$

Für die molekulare innere Verdampfungswärme finden wir also:

$$Mr_i = 8{\cdot}34 \,.\, 10^7 \,.\, 727{\cdot}73 = 6069{\cdot}268 \,.\, 10^7 .$$

Nach Baly und Donnan ist die molekulare Oberflächenenergie gegeben durch die Formel:

$$H(Mv_1)^{2/3} = 1{\cdot}996\,(132{\cdot}47 - T),$$

oder:

$$-\frac{1}{H}\frac{dH}{dt} = \frac{2}{3}k + \frac{1}{132{\cdot}47 - 102{\cdot}8}$$

und dieselben Forscher geben für die Densität der Flüssigkeit:

$$\varrho_1 = 0{\cdot}8558 - 0{\cdot}0042\,(T - 68).$$

Wir erhalten hiernach für den Ausdehnungskoeffizienten:

$$k = -\frac{1}{\varrho_1}\frac{d\varrho_1}{dt} = \frac{0{\cdot}0042}{0{\cdot}8558 - 0{\cdot}14616} = 0{\cdot}00592;$$

also:

$$-\frac{1}{H}\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}00394 + 0{\cdot}0337 = 0{\cdot}0376$$

oder:

$$1 - \frac{T}{H}\frac{dH}{dt} = 4{\cdot}8653.$$

Das gibt: $[M\varepsilon_s] = 4{\cdot}8653 \,.\, 1{\cdot}996 \,.\, 29{\cdot}67.$

Die Rechnung wird deshalb:

$$\begin{aligned} \log[M\varepsilon_s] &= 2{\cdot}4595876 \\ \log\sqrt[3]{N} &= \underline{7{\cdot}9307972} \\ & \quad 10{\cdot}3903848 \\ \log Mr_i &= \underline{10{\cdot}7831364} \\ \log i &= 0{\cdot}6072484 - 1 \\ i &= 0{\cdot}405 \end{aligned}$$

Stickoxydul bei 60°.

Die geringe Differenz zwischen den Werten der kritischen Daten für CO_2 und N_2O lehrt schon, dass der Faktor i wenig verschieden ist von den für CO_2. Cailletet gibt für den Dampfdruck bei

-54^0: $p = 6{\cdot}32$, während nach Villard: $t_k = 38{\cdot}8^0$ und $p_k = 77{\cdot}5$ Atm. Für -54^0 berechnen wir hiernach:

$$f = \frac{219\,(\log 77{\cdot}5 - \log 6{\cdot}32)}{92{\cdot}8} = \frac{219\,.\,1{\cdot}08859}{92{\cdot}8}$$

Bei Benutzung von Nep. Log. in der Formel (34):

$$f = 5{\cdot}9154$$

Für -60^0 gibt Cailletet: $p = 5{\cdot}05$ Atm., während er bei -64^0 findet: $p = 4{\cdot}2$ Atm. Hiernach berechnen wir für f bei -60^0 und -64^0:

$$f = 5{,}8884, \text{ bzw.: } 5{,}9266$$

Bei -60^0 können wir also f als stationär betrachten und erhalten für die Verdampfungswärme:

$$Mr = RfT_k = 8{\cdot}34\,.\,10^7\,.\,5{\cdot}888\,.\,311{\cdot}8 = 8{\cdot}34\,.\,10^7\,.\,1835{\cdot}88$$

Für die Ausdehnungsarbeit ist $Mpu = 8{\cdot}34\,.\,10^7\,.\,213$

also: $Mr_i = 8{\cdot}34\,.\,10^7\,.\,1622{\cdot}88$

Nach Grunmach ist bei -24^0: $H = 9{\cdot}92$ und bei $14{\cdot}4$: $H = 2{\cdot}5$; also: $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}193$, und weiter:

$$H - T\frac{dH}{dt} = 51{\cdot}029.$$

Nach Behn ist die Flüssigkeitsdensität bei -10^0 und -20^0: 0·950, bzw. 0·987, während Mathias bei $-20{\cdot}6^0$ den Wert: $\varrho_1 = 1{\cdot}002$ findet. Wir können daher bei -60^0 setzen:

$$\varrho_1 = 1{\cdot}2$$

Also:

$$[M\varepsilon_s] = \left(H - T\frac{dH}{dt}\right)\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 51{\cdot}029\left(\frac{44}{1{\cdot}2}\right)^{2/3}$$

Die Berechnung für i wird deshalb:

$$\begin{aligned} \log\,[M\varepsilon_s] &= 2{\cdot}8072407 \\ \log \sqrt[3]{N} &= \underline{7{\cdot}9307972} \\ & \quad 10{\cdot}7380379 \\ \log Mr_i &= 11{\cdot}1314846 \\ \log i &= \overline{0{\cdot}6065533} - 1 \\ i &= 0{\cdot}404 \end{aligned}$$

Argon bei 90^0 abs.

Nach Crommelin[1]) hat man für die Verdampfungswärme bei 90^0 abs.:

$$r = 35 \text{ kal.}$$

[1]) Communications from the phys. Lab. of the university of Leiden. Nr. 120.

In Arbeitseinheiten erhalten wir hieraus für die molekulare Verdampfungswärme:

$$Mr = 39{\cdot}9 \,.\, 4{\cdot}2 \,.\, 10^7 \,.\, 35 = 5865{\cdot}4 \,.\, 10^7$$

die auswendige Arbeit ist: $RT = 750{\cdot}6 \,.\, 10^7$

für die innere Verdampfungswärme finden wir also: $5114{\cdot}8 \,.\, 10^7$

Baly und Donnan geben für die Oberflächenspannung bei 90° abs. $H = 10{\cdot}53$ und bei 84° abs.: $H = 11{\cdot}46$. Das gibt:

$$-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}155; \quad \text{also:} \quad H - T\frac{dH}{dt} = 24{\cdot}48.$$

Für die Flüssigkeitsdensität bei 90° abs. wird gefunden:

$$\varrho_1 = 1{\cdot}37338.$$

Mit $M = 39.9$ berechnen wir also:

$$\log\left(H - T\frac{dH}{dt}\right) = 1{\cdot}3888114$$

$$\log\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3} = 0{\cdot}9755349$$

$$\log[M\varepsilon_s] = 5{\cdot}3643463$$

$$\log[M\varepsilon_s] = 2{\cdot}3643463$$

$$\log \sqrt[3]{N} = 7{\cdot}9307972$$

$$10{\cdot}2951435$$

$$\log Mr_i = 10{\cdot}7088711$$

$$\log i = 0{\cdot}5942724 - 1$$

$$i = 0{\cdot}393$$

Quecksilber bei 0°.

Wenn Quecksilber als einatomig betrachtet wird, erhalten wir Werte von i, die viel zu klein sind. Betrachtet man dagegen Quecksilber als zweiatomig, so finden wir Werte, die so gut zu denen anderer Körper passen, dass wir die Berechnung für $M = 401{\cdot}2$ hier geben.

Cenac hat mittels eines Apparats, der demjenigen von Morgan (Beiblätter **35**, S. 965) im wesentlichen ähnlich ist, das Tropfengewicht des Quecksilbers bestimmt bei 0°, 100° und 180°, und berechnet hieraus mit Hilfe der Tabellen von Lohnstein und Rayleigh und auch nach der Methode von Morgan die Oberflächenspannung, und findet:

Temperatur	*Lohnstein*	*Rayleigh*	*Morgan*
0°	460	467	509
100	437	443	481
180	419	425	460

Zwischen 0 und 100° haben wir hiernach für $-\frac{dH}{dt}$:

0·23	0·24	0·28

und für $H - T\frac{dH}{dt}$ bei linearer Abnahme von H:

552·8	532·5	585·4

Betrachten wir Quecksilber als zweiatomig, so wird bei 0°:

$$\log M = \log 401{\cdot}2 = 2{\cdot}6034908$$
$$\log \varrho_1 = \log 13{\cdot}596 = 1{\cdot}1334112$$
$$1{\cdot}4700796$$
$$\log \left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 0{\cdot}9800531.$$

Wm. C. Mc. C. Lewis berechnet mit Hilfe der Formel von Clapeyron-Clausius die Verdampfungswärme und findet bei 0°:

$$r = 71{\cdot}12 \text{ Kal.}$$

In Arbeitseinheiten erhalten wir also für die molekulare Verdampfungswärme:

$$Mr = 71{,}12 \cdot 4{\cdot}2 \cdot 401{\cdot}2 \cdot 10^7 = 119840{\cdot}04 \cdot 10^7$$
Die Ausdehnungswärme $RT = 2276{\cdot}82 \cdot 10^7$
Die molekulare innere Verdampfungswärme $= 117563{\cdot}22 \cdot 10^7$.

Die Berechnung für i wird deshalb:

	Oberflächenspannung nach Lohnstein	Morgan	Rayleigh
$\log\left(H - T\frac{dH}{dt}\right) =$	2·7183356	2·7674527	2·7263196
$\log\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} =$	0·9800531	0·9800531	0·9800531
$\log [M\varepsilon_s] =$	3·6983887	3·7475058	3·7063727
$\log \sqrt[3]{N} =$	7·9307972	7·9307972	7·9307972
	11·6291859	11·6783030	11·6371699
$\log Mr_i =$	12·0702708	12·0702708	12·0702708
$\log i =$	0·5589151 − 1	0·6080322 − 1	0·5668991 − 1
	$i = 0{,}362$	$i = 0{\cdot}405$	$i = 0{\cdot}3688$

Äthyljodid bei 71·3°.

Nach Ramsay und Shields hat man für die Oberflächenspannung bei 46·2° und 78·2°:

$$H = 26{\cdot}34, \text{ bzw.: } 22{\cdot}11; \text{ also: } -\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}132$$

oder:

$$H - T\frac{dH}{dt} = 68{\cdot}48.$$

Die Densität der Flüssigkeit bei 46·2° und 78·2° ist: 1·875, bzw.

1·805; hieraus erhalten wir für 71·3°: $\varrho_1 = 1{\cdot}820$. Das Molekulargewicht ist 156; also:

$$\log\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 0{\cdot}2887021.$$

Andrews fand für die Verdampfungswärme bei 71·3°: $r = 46{\cdot}87$ Kal Das gibt für die molekulare Verdampfungswärme in Arbeitseinheiten:

$$Mr = 46{\cdot}87 \,.\, 4{\cdot}2 \,.\, 10^7 \,.\, 156 = 30709{\cdot}22 \,.\, 10^7$$

Die auswendige Arbeit ist $RT = \underline{2871{\cdot}46 \,.\, 10^7}$

Wir finden hieraus für die innere molekulare Verdampfungswärme $= 27837{\cdot}76 \,.\, 10^7$.

Das gibt folgende Berechnung für i:

$$\log\left(H - T\frac{dH}{dt}\right) = 1{\cdot}8355638 \qquad \log[M\varepsilon_s] = 2{\cdot}1242659$$

$$\log\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 0{\cdot}2887021 \qquad \log \sqrt[3]{N} = 7{\cdot}9307972$$

$$\log[M\varepsilon_s] = 2{\cdot}1242659 \qquad 10{\cdot}0550631$$

$$\log Mr_i = 11{\cdot}4446333$$

$$\log i = 0{\cdot}6104298 - 1$$

$$i = 0{\cdot}407.$$

Nitrobenzol bei 210°.

Die Temperatur 210° ist schon ziemlich hoch. Da aber i nicht schnell genug mit der Temperatur zunimmt[1]), um für i Zahlen zu erhalten von ganz anderer Grössenordnung als die oben gefundene wollen wir die Rechnung für 210° durchführen, da keine Daten für die Verdampfungswärme vorliegen bei niedrigeren Temperaturen.

Nach Ramsay und Shields ist die Oberflächenspannung bei 78·4° und 156·2°: $H = 34{\cdot}89$, bzw. $26{\cdot}94$. Hieraus folgt:

$$-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}102 \text{ und } H - T\frac{dH}{dt} = 70{\cdot}72.$$

Dieselben Forscher geben für die bez. Temperaturen:

$\varrho_1 = 1{\cdot}124$, bzw. $1{\cdot}047$; also: $-\frac{d\varrho_1}{dt} = 0{\cdot}001$ und ϱ_1 bei 210°:

$$\varrho_1 = 0{\cdot}993.$$

Das Molekulargewicht ist 123 und hieraus folgt:

[1]) Wenn wir selbstverständlich noch immer weit von der kritischen Temperatur entfernt bleiben (vgl. Äther, oben).

$$\log\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 1.3953039$$

$$\log H - T\frac{dH}{dt} = 1.8495423$$

$$\log[M\varepsilon_s] = 3.2448462.$$

Louguinine fand für die Verdampfungswärme bei 210°:

$$r = 79.15 \text{ Kal.};$$

in Arbeitseinheiten erhalten wir deshalb für die molekulare Verdampfungswärme:

$$Mr = 79.15 \,.\, 4.2 \,.\, 10^7 \,.\, 123 = 40888.9 \,.\, 10^7$$

auswendige Arbeit $Mpu = RT = 3540.3 \,.\, 10^7$

innere molekulare Verdampfungswärme $= 37348.6 \,.\, 10^7$.

Das gibt folgende Berechnung für i:

$$\log[M\varepsilon_s] = 3.2448462$$

$$\log\sqrt[3]{N} = 7.9307972$$

$$11.1756434$$

$$\log Mr_i = 11.5722744$$

$$\log i = 0.6033690 - 1$$

$$i = 0.401.$$

Anilin bei 183°.

Da wir keine experimentellen Daten haben für die Verdampfungswärme von Anilin bei niedrigern Temperaturen, wollen wir die Berechnung durchführen für $t = 183°$.

Bei 132.1° und 184.5° geben Ramsay und Shields für die Oberflächenspannung:

$$H = 30.23, \text{ bzw.: } 24.36; \text{ also: } -\frac{dH}{dt} = 0.112$$

$$\text{und } H - T\frac{dH}{dt} = 75.6.$$

Thorpe gibt bei denselben Temperaturen für die Flüssigkeitsdensitäten: 0.9212, bzw. 0.8726. Das gibt für 183°:

$$\varrho_1 = 0.874.$$

Das Molekulargewicht M ist 93 und hieraus finden wir:

$$\log\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 1{\cdot}3513143$$

$$\log H - T\frac{dH}{dt} = 1{\cdot}8785218$$

$$\log[M\varepsilon_s] = 3{\cdot}2298362.$$

Louguinine findet für die Verdampfungswärme bei 183·1°: $r = 104$. In Arbeitseinheiten finden wir deshalb:

$$Mr = 104 . 4{\cdot}2 . 10^7 . 93 = 40622{\cdot}4$$

auswendige Arbeit $RT = \underline{3803{\cdot}0}$

innere molekulare Verdampfungswärme = 36819·4.

Für i erhalten wir also folgende Berechnung:

$$\log[M\varepsilon_s] = 3{\cdot}2298361$$

$$\log\sqrt[3]{N} = \underline{7{\cdot}9307972}$$

$$11{\cdot}1606333$$

$$\log Mr_i = \underline{11{\cdot}5660767}$$

$$\log i = 0{\cdot}5945566 - 1$$

$$i = 0{\cdot}393.$$

Ameisensaures Methyl bei 0°.

Nach S. Young und Thomas (1893) hat man $t_k = 214°$ und $p_k = 59{\cdot}25$ Atm., während bei $t = -10°$, $p = 11{\cdot}76$, 19·50, bzw. 30·94 cm. Für $-10°$ hat man also:

$$f = \frac{263\left(\log 59{\cdot}25 - \log\frac{11{\cdot}76}{76}\right)}{224} = \frac{263 . 2{\cdot}58309}{224}.$$

Bei Benutzung von Nep. Log. in Formel (34):

$$f = 6{\cdot}9835.$$

Für 0° erhalten wir:

$$f = \frac{273\left(\log 59{\cdot}25 - \log\frac{19{\cdot}50}{76}\right)}{214} = \frac{273 . 2{\cdot}36347}{214}$$

oder bei Benutzung von Nep. Log. in (39):

$$f = 6{\cdot}9425.$$

Auf ähnliche Weise finden wir für 10°:

$$f = 6{\cdot}9093.$$

Zwischen -10^0 und 0^0 hat man also: $-\frac{df}{dt} = 0{\cdot}0041$ und zwischen 0^0 und 10^0: $-\frac{df}{dt} = 0{\cdot}0033$.

Wir setzen hiernach für eine Temperatur von 0^0:

$$-\frac{df}{dt} = 0{\cdot}0037.$$

Das gibt für die molekulare Verdampfungswärme bei 0^0:

$$Mr = R\left\{fT_k - T(T_k - T)\frac{df}{dt}\right\} = R\{6{\cdot}9425.487 - 273.214.0{\cdot}0037\}$$
$$= R.3164{\cdot}9$$

die Ausdehnungsarbeit ist $RT = R.273$

die innere molekulare Verdampfungswärme ist $= 8{\cdot}34.10^7.2891{\cdot}9$

oder $\log Mr_i = 11{\cdot}3823494$.

Nach Ramsay und Shields ist die Oberflächenspannung bei 20^0 und 30^0: $H = 24{\cdot}62$, bzw.: $H = 23{\cdot}09$; also $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}153$ und: $H - T\frac{dH}{dt} = 69{\cdot}45$.

Dieselben Forscher finden für die Flüssigkeitsdensität bei 20^0 und 30^0: 0·9745, bzw. 0·9598. Für 0^0 erhalten wir hieraus:

$$\varrho_1 = 1.$$

Mit $M = 60$ finden wir also:

$$[M\varepsilon_s] = \left(H - T\frac{dH}{dt}\right)60^{2/3}.$$

Die Berechnung für i wird deshalb:

$$\log\left(H - T\frac{dH}{dt}\right) = 1{\cdot}8416723 \qquad \log[M\varepsilon_s] = 3{\cdot}0271065$$

$$^2/_3 \log 60 = 1{\cdot}1854342 \qquad \log\sqrt[3]{N} = 7{\cdot}9307972$$

$$\log[M\varepsilon_s] = 3{\cdot}0271065 \qquad 10{\cdot}9579037$$

$$\log Mr_i = 11{\cdot}3823494$$

$$\log i = 0{\cdot}5755543 - 1$$

$$i = 0{\cdot}376.$$

Für nicht associierte Körper erhalten wir also Werte fast immer zwischen 0·37 und 0·4, während der theoretische Wert zwischen 0·38 und 0·40 liegen soll. Die Werte von i nach den experimentellen Daten liegen also nahe an den durch unsere Theorie angegebenen Grenzen. Für die einfachen Körper N_2, O_2 usw. erhalten wir immer Zahlen in der Nähe von 0·39 und 0·4.

Für associierte Körper erhalten wir ganz andere Werte für i. Unsere Theorie setzte aber voraus, dass die Molekeln sich nicht änderten bei der Verdampfung.

Wasser bei 0°, 50°, 100°, 140°.

Nach Ramsay und Shields hat man für die Oberflächenspannung bei 0° und 10°: $H = 73{\cdot}21$, bzw. 71,94; also:

$$-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}127 \text{ und } H - T\frac{dH}{dt} = 107{\cdot}88.$$

Nach Dieterici (1889) ist bei 0° $r = 596{\cdot}8$. In Arbeitseinheiten hat man also für die molekulare Verdampfungswärme:

$$Mr = 596{\cdot}8 \,.\, 4{\cdot}2 \,.\, 10^7 \,.\, 18 = 45118{\cdot}08 \,.\, 10^7$$

die auswendige Arbeit $RT = \underline{\quad 2276{\cdot}8 \quad .\, 10^7}$

innere Verdampfungswärme $= 42841{\cdot}2 \quad .\, 10^7$.

Das gibt folgende Berechnung:

$$\log M = 1{\cdot}2552725 \qquad \log [M\varepsilon_s] = 2{\cdot}8698213$$

$$\log \left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 0{\cdot}8368483 \qquad \log \sqrt[3]{N} = \underline{7{\cdot}9302159}$$

$$10{\cdot}8000723$$

$$\log H - T\frac{dH}{dt} = 2{\cdot}0329730 \qquad \log Mr_i = 11{\cdot}6318616$$

$$\log [M\varepsilon_s] = \underline{2{\cdot}8698213} \qquad \log i = \underline{0{\cdot}1682116 - 1}$$

$$i = 0{\cdot}1473 \text{ (bei } 0°).$$

Ramsay und Shields geben bei 40° und 50°: $H = 67{\cdot}50$ bzw. 65·98; also $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}152$ und $H - T\frac{dH}{dt} = 115{\cdot}07$. Weiter ist nach Henning (1909) $r = 568{\cdot}5$ Kal., in Arbeitseinheiten also:

$$Mr = 568{\cdot}5 \,.\, 4{\cdot}2 \,.\, 10^7 \,.\, 18 = 44978{\cdot}6 \,.\, 10^7$$

auswendige Arbeit $Mpu = RT = \underline{\quad 2693{\cdot}8 \,.\, 10^7}$

innere molekulare Verdampfungswärme $= 42284{\cdot}8 \,.\, 10^7$.

Die Rechnung für i wird also mit $\varrho_1 = 0{\cdot}9882$:

$$\log M = 1{\cdot}2552725 \qquad \log [M\varepsilon_s] = 2{\cdot}9012439$$

$$\log \varrho_1 = \underline{0{\cdot}9948448 - 1} \qquad \log \sqrt[3]{N} = \underline{7{\cdot}9302519}$$

$$\log \left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 0{\cdot}8402818 \qquad 10{\cdot}8314958$$

$$\log \left(H - T\frac{dH}{dt}\right) = 2{\cdot}0609621 \qquad \log Mr_i = 11{\cdot}6261842$$

$$\log [M\varepsilon_s] = \underline{2{\cdot}9012439} \qquad \log i = \underline{0{\cdot}20533161 - 1}$$

$$i = 0{\cdot}1604 \quad \text{(bei } 50°).$$

Bei 100° und 110° geben Ramsay und Shields für die Oberflächenspannung $H = 57{\cdot}15$ bzw. $55{\cdot}25$; also $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}19$ und $H - T\frac{dH}{dt} = 128{\cdot}02$. Weiter gibt Henning (1909) für die Verdampfungswärme: $r = 538{\cdot}7$ und Richards und Mathews (1911) geben $r = 538{\cdot}1$. Wir setzen hiernach:

$$r = 538{\cdot}4 \text{ Kal.}$$

Zeuner berechnet nach den Daten von Regnault für die äussere latente Wärme 40·2.

Regnault gibt: $r = 536{\cdot}5$. Für die äussere latente Wärme setzen wir also:

$$\frac{538{\cdot}4}{536{\cdot}5} \cdot 40{\cdot}2 = 40{\cdot}3 \text{ Kal.}$$

Für die innere molekulare Verdampfungswärme in Arbeitseinheiten erhalten wir hiernach:

$$Mr_i = 37656{\cdot}36 \,.\, 10^7.$$

Für die Flüssigkeitsdichte erhalten wir $\varrho_1 = 0{\cdot}9586$.

Die Berechnung für i wird also:

$\log M = 1{\cdot}2552725$	$\log [M\varepsilon_s] = 2{\cdot}9563679$
$\log \varrho_1 = 0{\cdot}9816374 - 1$	$\log \sqrt[3]{N} = 7{\cdot}9302519$
$\log \left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 0{\cdot}8490901$	$10{\cdot}8866198$
$\log H - T\frac{dH}{dt} = 2{\cdot}1072778$	$\log Mr_1 = 11{\cdot}5758388$
$\log [M\varepsilon_s] = 2{\cdot}9563679$	$\log i = 0{\cdot}3107810 - 1$
	$i = 0{\cdot}2045$ (bei 100°).

Nach Ramsay und Shields erhalten wir bei 140°:

$$H - T\frac{dH}{dt} = 132{\cdot}84 \qquad \left(-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}202\right)$$

Für die Verdampfungswärme gibt Henning (1909) $r = 510{\cdot}9$, während Regnault (Zeuner) fand: $r = 508$. Nach Henning wird nun der Zeunersche Wert für die latente äussere Wärme 43·4:

$$\frac{511}{508} \cdot 43{\cdot}4 = 43{\cdot}4 \text{ und bleibt also unverändert.}$$

Das gibt für die molekulare innere Verdampfungswärme in Arbeitseinheiten:

$$Mr_i = 35343 \cdot 10^7.$$

Mit $\varrho_1 = 0{\cdot}9283$ finden wir nun auf ähnliche Weise wie oben:

$$i = 0{\cdot}23103 \text{ (bei } 140^0\text{)}.$$

Äthylalkohol bei 30°.

Nach Ramsay und Shields ist H bei 20° und 40°: 22·03 bzw.: 20·20; also:

$$-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}091 \text{ und } H - T\frac{dH}{dt} = 48{\cdot}68.$$

Nach denselben Forschern ist für 20° und 40°: $\varrho_1 = 0{\cdot}7626$ und $\varrho_1 = 0{\cdot}7754$; das gibt bei 30°: $\varrho_1 = 0{\cdot}768$. Das Molekulargewicht ist 46. Regnault (Zeuner) gibt für die innere Verdampfungswärme: $r_i = 226$ Kal. In Arbeitseinheiten wird also:

$$Mr_i = 226 \,.\, 4{\cdot}2 \,.\, 10^7 \,.\, 46 = 43663{\cdot}2 \,.\, 10^7.$$

Die Berechnung für i wird deshalb:

$\log M = 1{\cdot}6627578$	$\log [M\varepsilon_s] = 2{\cdot}8722817$
$\log \varrho_1 = 0{\cdot}8853612 - 1$	$\log \sqrt[3]{N} = 7{\cdot}9302519$
$\log \left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 1{\cdot}1849311$	$10{\cdot}8025336$
$\log H - T\frac{dH}{dt} = 1{\cdot}6873506$	$\log Mr_i = 11{\cdot}6401161$
$\log [M\varepsilon_s] = 2{\cdot}8722817$	$\log i = 0{\cdot}1624175$
	$i = 0{\cdot}1453$

Methylalkohol bei 66·2°.

Die Werte von Ramsay und Shields für die Oberflächenspannung bei 20° und 70°: $H = 23{\cdot}02$ bzw.: $17{\cdot}64$ geben:

$$H - T\frac{dH}{dt} = 54{\cdot}34$$

und die Werte für die Flüssigkeitsdensitäten nach denselben Forschern: $\varrho_1 = 0{\cdot}7905$ bzw.: $\varrho_1 = 0{\cdot}7464$ geben für 66·2°: $\varrho_1 = 0{\cdot}7497$. Das Molekulargewicht ist $M = 32$, während Brown (1903) für die Verdampfungswärme erhält: $r = 262$ Kal. Hiernach berechnet man für die molekulare innere Verdampfungswärme:

$$Mr_i = Mr - Mpu = 35212{\cdot}8 \,.\, 10^7 - 2828{\cdot}9 \,.\, 10^7 = 32383{\cdot}9 \,.\, 10^7.$$

Die Berechnung für i wird also:

$$\log M = 1{\cdot}5051500 \qquad \log[M\varepsilon_s] = 2{\cdot}8219613$$
$$\log \varrho_1 = \underline{0{\cdot}8748875} \qquad \log\sqrt[3]{N} = \underline{7{\cdot}9302519}$$
$$\log\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 1{\cdot}0868417 \qquad 10{\cdot}7522132$$
$$\log H - T\frac{dH}{dt} = 1{\cdot}7351196 \qquad \log Mr_i = 11{\cdot}5103292$$
$$\log[M\varepsilon_s] = \underline{2{\cdot}8219613} \qquad \log i = \underline{0{\cdot}2418840 - 1}$$
$$i = \underline{0{\cdot}1745}$$

Propylalkohol bei 97·3°.

Ramsay und Shields geben für $t = 46{\cdot}3$ und 78·3 für Oberflächenspannung $H = 21{\cdot}29$ bzw.: 18·67; also $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}082$ und $H - T\frac{dH}{dt} = 47{\cdot}47$. Für die Flüssigkeitsdensitäten erhalten sie bei denselben Temperaturen; $\varrho_1 = 0{\cdot}7831$ bzw.: 0·7546; deshalb bei 97·3: $\varrho_1 = 0{\cdot}7375$.

Nach Brown (1903) hat man bei 97·3° für die Verdampfungswärme $r = 166{\cdot}3$; deshalb:

$$Mr = 166{\cdot}3 \,.\, 4{\cdot}2 \,.\, 10^7 \,.\, 60 = 41907{\cdot}6 \,.\, 10^7$$
$$\text{auswendige Arbeit} = \underline{3088{\cdot}3 \,.\, 10^7}$$
$$Mr_i = 38818{\cdot}3 \,.\, 10^7$$

Die Berechnung für i wird also:

$$\log M = 1{\cdot}7781513 \qquad \log[M\varepsilon_s] = 2{\cdot}9500121$$
$$\log \varrho_1 = \underline{0{\cdot}8677620 - 1} \qquad \log\sqrt[3]{N} = \underline{7{\cdot}9302519}$$
$$\log\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = 1{\cdot}2735929 \qquad 10{\cdot}8802640$$
$$\log H - T\frac{dH}{dt} = 1{\cdot}6764192 \qquad \log Mr_i = 11{\cdot}5890476$$
$$\log[M\varepsilon_s] = \underline{2{\cdot}9500121} \qquad \log i = \underline{0{\cdot}2912164 - 1}$$
$$i = \underline{0{\cdot}1955}$$

Essigsäure bei 25°.

Nach Ramsay und Young ist bei 20° der Dampfdruck $p = 11{\cdot}73$ mm. Hieraus folgt mit $T_k = 594{\cdot}6°$ und $p_k = 57{\cdot}11$ Atm.:

$$f = \frac{293\left(\log 57{\cdot}11 - \log\frac{11{\cdot}73}{760}\right)}{301{\cdot}6} = 3{\cdot}466$$

Bei Benutzung von Nep. Log. in Formel 34: $f = 7{\cdot}981$. Bei 30^0 ist $p = 20{\cdot}61$ nach Ramsay und Young und deshalb:

$$f = \frac{303\left(\log 57{\cdot}11 - \log\frac{20{\cdot}61}{760}\right)}{291{\cdot}6} = 3{\cdot}4533$$

oder bei Benutzung von Nep. Log. in Formel 34: $f = 7{\cdot}9497$.

Für 25^0 setzen wir also:

$$f = 7{\cdot}965 \text{ und } -\frac{df}{dt} = 0{\cdot}0032$$

Für die Verdampfungswärme bei 25^0 erhalten wir also:

$$Mr = RT^2 \frac{d(\text{Nep. Log.}\, p)}{dt} = R\left\{fT_k - T(T_k - T)\frac{df}{dt}\right\} = R$$

$$\{7{\cdot}9497\,.\,594{\cdot}6 + 298\,.\,296{\cdot}6\,.\,0{\cdot}0032\} = 8{\cdot}34\,.\,10^7\,.\,5009{\cdot}73;$$

weiter ist die auswendige Arbeit: $Mpu = RT = 8{\cdot}34\,.\,10^7\,.\,298$ und die molekulare innere Verdampfungswärme wird:

$$Mr_i = 8{\cdot}34\,.\,10^7\,.\,4711{\cdot}73 = 39295{\cdot}83\,.\,10^7.$$

Nach Ramsay und Shields ist zwischen 16^0 und 46^0:

$$H(Mv_1)^{2/3} = 0{\cdot}9\,(T_k - T - 6)$$

und hieraus folgt:

$$-\frac{1}{H}\frac{dH}{dt} = {}^2/_3\,k + \frac{1}{T_k - T - 6} = {}^2/_3\,.\,0{\cdot}00106 + \frac{1}{290{\cdot}6} = 0{\cdot}00415$$

oder: $1 - \frac{T}{H}\frac{dH}{dt} = 2{\cdot}2367$ und weiter: $[M\varepsilon_s] = 0{\cdot}9\,.\,290{\cdot}6\,.\,2{\cdot}2367$.

Das gibt folgende Berechnung:

$$\log[M\varepsilon_s] = 2{\cdot}7671458 \qquad 10{\cdot}6979430$$

$$\log\sqrt[3]{N} = \underline{7{\cdot}9307972} \qquad \log Mr_i = \underline{11{\cdot}5943462}$$

$$10{\cdot}6979430 \qquad \log i = 0{\cdot}1035968 - 1$$

$$i = \underline{0{\cdot}1269}$$

Wenn T_s den Schmelzpunkt (abs.) und t_s den Schmelzpunkt in Celsiusgraden bedeutet, während in der dritten Kolonne die Temperatur angegeben ist, wofür die Berechnung durchgeführt ist, so erhalten wir also folgende Tabelle:

Nicht associerte Körper.

Substanz	Formel	Temp.	t_s	T_s	$\frac{T_s}{T_k}$	$\log[M\varepsilon_s]$	$\log Mr_i$	i
Stickstoff	N_2	65·6° abs.	−210·5°	62·5°	0·488	2·4467602	10·7711978	0·404
Sauerstoff	O_2	63 „	−227	46	0·298	2·5108006	10·8409713	0·398
Argon	A	90 „	−189	84	0·539	2·3643463	10·7088711	0·393

Substanz	Formel	Temp.	t_s	T_s	$\frac{T_s}{T_k}$	$\log [M\varepsilon_s]$	$\log Mr_i$	i
Kohlenoxyd	CO	102·8° abs.	— 207	66	0·496	2·4595876	10·7831364	0·405
Kohlensäure	CO_2	— 57	— 57	216	0·611	2·7994547	11·1275900	0 400
Stickoxydul	N_2O	— 60	— 102·3	170·7	0.547	2·8072407	11·1314846	0·404
Tetrachlorkohlenst.	CCl_4	77.8	— 23·7	249	0·448	3·1072277	11·4368715	0·399
„	„	20	— 23·7	249	0·448	3·1096093	11·4841717	0·360
Schwefelkohlenstoff	CS_2	0	— 112·8	160·2	0·293	3·0776995	11·4224453	0·386
Äther	$C_4H_{10}O$	15·5	— 117·6	155·4	0·332	3·0593095	11·4021375	0·387
„	„	34·9	— 117·6	155·4	0·332	3·0692097	11·4062948	0·392
Benzol	C_6H_6	20	5·4	278·4	0·493	3·1549555	11·5075941	0·378
„	„	80·2	5·4	278·4	0·493	3·1049559	11·4493781	0·386
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	77·3	— 83·8	189·2	0·362	3·1141366	11·4735030	0·373
Ameisens. Methyl	$C_2H_4O_2$	0				3·0271065	11·3823494	0·376
Äthyljodid	C_2H_5J	71·2	— 112	161		2·1242659	11·4446333	0·407
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	210	3·6	276·6		3·2448462	11·5722744	0·401
Anilin	C_6H_7N	183	— 6	267	0·382	3·2298361	11·5660767	0·393
Quecksilber[1])	Lohnstein	0	— 39	234		3·6983887	12·0702708	0·362
„	Rayleigh	0	— 39	234		3·7063727	12·0702708	0·370
„	Morgan	0	— 39	234		3·7475058	12·0702708	0·405
								Mittelwert: 0·379
Associierte Körper.								
Wasser	$(H_2O)x$	0°	0	273	0·428	2·8698213	11·6318616	0·147
„	„	50	0	273	0·428	2·9012439	11·6261842	0·160
„	„	100	0	273	0·428	2·9563679	11·5758388	0·204
„	„	140	0	273	0·428	2·9817183	11·5483034	0·231
Äthylalkohol	C_2H_6O	30	— 130 c	143	0·277	2·8722817	11·6401161	0·145
Methylalkohol	CH_4O	66·2	— 94·9	178·1	0·347	2.8219613	11·5103292	0·174
Propylalkohol	C_3H_8O	97.3				2·9500121	11·5890476	0·195
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	25	16·68	289·68	0·487 [2])	2·7671458	11·5943462	0·127

Die kleinen Werte von i für associierte Körper könnten wir nach unserer Theorie erwarten. Es wurde nämlich die Änderung der potentiellen Energie bei der Verdampfung als die innere Verdampfungswärme betrachtet, was für unveränderliche Molekeln zutrifft. Bei associierten Körpern dagegen wird ein Teil der innern Verdampfungswärme verwendet, um das Molekel selbst zu ändern, und die innere Verdampfungswärme ist deshalb grösser als die Änderung der potentiellen Energie sein würde bei Unveränderlichkeit der Molekeln. Was in Formel (24) durch Mr_i dargestellt ist, kann deshalb bei Stoffen, wofür unsere Theorie aufgestellt ist, als die innere Verdampfungswärme angesehen werden, aber das ist nicht mehr gestattet bei associierten Körpern, und

[1]) Quecksilber, einatomig betrachtet, gibt einen kleinen Wert für i; zweiatomig betrachtet, liegt der Wert so nahe an 0·38, dass ich es für interessant hielt, die Berechnung durchzuführen.

[2]) Wenn das Gesetz der übereinstimmenden Zustände allgemeine Gültigkeit hätte, so würden die Zahlen der 6. Kolonne gleichwertig sein. Statt gleichmässig zu sein, schwanken sie zwischen 0·277 und 0·611.

der experimentelle Wert der innern Verdampfungswärme kann also beträchtlich grösser ausfallen als die Grösse Mr_i in Formel (24)[1]. Den Faktor i erwarten wir also bei associierten Körpern kleiner als bei nicht associierten und das ist gerade was obige Tabelle lehrt. Formel (24) ist abgeleitet für Temperaturen, die nicht all zu weit von dem Schmelzpunkt entfernt sind. Für viele Stoffe fehlen aber die experimentellen Daten, um die Berechnung bei tiefen Temperaturen durchzuführen; wir haben uns darum begnügen müssen, den Faktor i zu berechnen für die tiefsten Temperaturen, wofür die experimentellen Daten vorliegen. Für Äthyljodid, Nitrobenzol und Anilin sind diese Temperaturen schon ziemlich hoch. Unsere Tabelle lehrt, dass durch Extrapolation für tiefere Temperaturen im Zusammenhang mit den Werten von i für Körper, wofür bei mehr als einer einzigen Temperatur, die Berechnung durchgeführt ist (Äther, Benzol), jedenfalls wieder in der Nähe des Schmelzpunktes ein Wert für i gefunden wird in der Nähe der Zahlen 0·37 bis 0·38. Wo nun unsere theoretischen Betrachtungen einen Wert gaben unmittelbar in der Nähe von 0·39 bis 0·40 können wir schliessen, dass unsere Betrachtungen sich gut anschliessen an die experimentellen Daten[2]. Hätten wir, statt $N = 6{\cdot}2 \cdot 10^{23}$ zu setzen den Wert von Perrin:

$$N = 6{\cdot}86 \cdot 10^{23}$$

adoptiert, so wären unsere Zahlen in der Tabelle für i 3·4% grösser ausgefallen. Der Mittelwert von i wird also in diesem Falle 0,39 statt 0·38 und dieser Wert würde also recht gut im Einklang sein mit dem theoretischen Wert 0·39. Die Ergebnisse unserer Theorie sind deshalb am meisten im Einklang mit dem Perrinschen Wert für N. Wenn die Kapillarschicht aus einer einzigen Molekelreihe bestand und der Übergang zwischen der flüssigen und dampfförmigen Phase diskontinuierlich wäre, so würde in (26) $H' = H$ und $S' = S$; der Faktor i in (31), (32) und (33) hätte in diesem Falle den Wert 0·5. Das sehen wir auch in folgender Weise. Formel (23) lehrt, dass unser Faktor i nicht anderes ist als der Ausdruck:

$$\frac{n_1}{1+q},$$

---

[1]) Selbstverständlich hat die Änderung des Molekels auch ihren Einfluss auf den Wert von $[M\varepsilon_s]$. Die Energieumwandlung: Mr_i ist aber stärker als die Energieumwandlung $[M\varepsilon_s]$.

[2]) Um so mehr, da wir gerade für die einfachen Körper wie N_2, O_2, A, CO, CO_2, N_2O, wo wir wenig Änderung in dem Bau der Molekel erwarten, einen Wert für i finden ganz in der Nähe von 0,39 (Argon) oder 0,4.

wo n_1 die Zahl der Molekelreihen der Flüssigkeit bedeutet, die die Kapillarschicht dargestellt haben, während:

$$q = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_1}.$$

Nach einer Bemerkung von Stefan ist nun für $n_1 = 1$ auch $q = 1$ und unser Faktor $\frac{n_1}{1+q}$ wird also: $\frac{1}{2}$.

Die experimentellen Daten und unsere theoretischen Betrachtungen geben einen Wert in der Nähe von 0·39; beide weisen also auf eine stetige Übergangsschicht zwischen den flüssigen und dampfförmigen homogenen Phasen. Die Stetigkeit der Kapillarschicht hat neuerdings Tangl sehr schön gezeigt durch seine Untersuchungen von 1911 und 1913[1]). Auch Möller findet in seiner Theorie der Überspannung bei elektrolytischer Gasabscheidung für die Dicke der Kapillarschicht einen Wert, womit die Ergebnisse unserer Theorie im Einklang sind[2]).

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, dass Gauss die Oberflächenspannung irrigerweise als den Intensitätsfaktor der potentiellen Oberflächenenergie aufgefasst hat.

2. Die Oberflächenspannung kann betrachtet werden als die totale Abweichung von dem Gesetz von Pascal. Stellt also p_N den Dampfdruck vor und $\bar{p}_T$ den mittleren hydrostatischen Druck in einer Richtung parallel der Oberfläche der Kapillarschicht, bedeutet H die Oberflächenspannung und ζ die Dicke der Kapillarschicht, so ist:

$$H = (p_N - \bar{p}_T)\zeta.$$

3. Die Grösse $\bar{p}_T\zeta$ ist die Arbeit durch den hydrostatischen Druck $\bar{p}_T$ (parallel der Oberfläche) geleistet bei der Bildung der Kapillarschicht pro Einheit ihrer Oberfläche, denn ζ ist das Volum der Kapillarschicht pro Einheit ihrer Oberfläche; die Vergrösserung der freien Energie ist also $-\bar{p}_T\zeta$, während $p_N\zeta$ die Verminderung der freien Energie darstellt. Als Zunahme der freien Energie hat man deshalb: $(p_N - \bar{p}_T)\zeta$ und die sogenannte Kapillarenergie wird:

$$H = (p_N - \bar{p}_T)\zeta$$

und hat also numerisch denselben Wert als die Oberflächenspannung.

4. Die Theorien von Gauss und Laplace sind nach derselben

---

[1]) K. Tangl, Ann. d. Phys. [2] **34**, 311—342 (1911) und **42**, 1221 (1913).

[2]) Hans Georg Möller, Ann. d. Phys. [4] **25**, 725—744 (1908).

Seite hin unvollständig; denn ebenso wenig als es Kant und Laplace gelungen ist, ausschliesslich mit Hilfe von Attraktionskräften eine Kosmogonie aufzubauen, ebenso ist es nicht möglich, eine vollständige Theorie der Flüssigkeit und Kapillarität zu schaffen, ausschliesslich mit Hilfe von molekularen Attraktionskräften. Kurz: Laplace und Gauss haben versäumt, einen Antagonisten dieser Kräfte einzuführen.

5. Es wurden die Stoffe selbst nach Laplacescher Weise durch ein stetiges Agens ersetzt und als Potentialfunktion der Attraktionskräfte zwischen ihren Elementen die Funktion:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

eingeführt. Dies geschah aus vier verschiedenen Gründen:

I. Der Gradient der Dichte des Agens, das für die Kapillarschicht substituiert wird, ist immer endlich (van der Waals).

II. Sie ist die einzige Funktion, wofür die Attraktion einer homogenen Kugel auf einem äussern Massepunkt eine stetig abnehmende Funktion des Abstands zwischen Massepunkt und Kugelzentrum ist.

III. Die Spannungen (Kohäsionen) des Agens können ähnlich, wie für das Medium in der Maxwellschen Theorie der Elektrizität und des Magnetismus durch Oberflächenintegralen angegeben werden.

IV. Die Koeffizienten der Ausdrücke für die Kohäsion des homogenen Agens nach Laplace, Gauss und Poisson erhalten denselben Wert.

6. Für die Dicke ζ der Kapillarschicht wurde die Formel:

$$\zeta = \gamma\frac{H}{a(\varrho_1-\varrho_2)^2}$$

aufgestellt. H bedeutet die Oberflächenspannung, a die Konstante der Laplaceschen Formel für die Kohäsion, während ϱ_1 und ϱ_2 die Densitäten der Flüssigkeit, bzw. des Dampfes darstellen; γ ist eine Konstante zwischen (15) und (17).

7. Wenn N die Zahl von Avogadro (Zahl der Molekeln in einem Mol.), Mr_i die molekulare innere Verdampfungswärme und $[M\varepsilon_s]$ die molekulare kapilläre Energie[1]) $\left(H-T\frac{dH}{dt}\right)(Mv_1)^{2/3}$ darstellt, während i ein Faktor ist ganz in der Nähe von 0,39, so wurde für tiefe Temperaturen theoretisch für nicht associierte Körper gefunden:

$$\sqrt[3]{N} = i\frac{Mr_i}{[M\varepsilon_s]}. \qquad (33)$$

[1]) Also nicht die freie Energie.

8. Adoptiert man für N den Wert nach Rutherford, Geiger und Planck:

$$N = 6{\cdot}2 \,.\, 10^{23},$$

so gibt unsere Formel (33) mit Hilfe der experimentellen Daten für Mr_i und $[M\varepsilon_s]$ einen Mittelwert von i ganz in der Nähe von 0,38, während mit Hilfe des Wertes von N nach Perrin:

$$N = 6{\cdot}85 \,.\, 10^{23}$$

als Mittelwert von i 0·39 gefunden wird. Die Ergebnisse unserer Theorie sind deshalb am meisten im Einklang mit dem Perrinschen Wert für N.

9. Für associierte Körper werden die Werte von i, im Einklang mit unserer Theorie viel kleiner als bei nicht associierten Körpern.

10. Die analytische Bedeutung von i bei tiefen Temperaturen wird gegeben durch die Formel:

$$i = \frac{n_1}{1+q},$$

wo n_1 die Zahl der Molekelschichten der Flüssigkeit, „die zur Bildung der Kapillarschicht beigetragen haben," bedeuten, während q gegeben ist durch:

$$q = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_1}$$

(ε_1 = Energie der Flüssigkeit, ε_2 = Energie des Dampfes, ε = Energie der Kapillarschicht; alles pro Masseeinheit).

Wäre der Übergang zwischen Flüssigkeit und Dampf diskontinuierlich, so wäre:

$$n_1 = 1 \text{ und } q = 1$$

und deshalb (siehe oben):

$$i = 0{\cdot}5$$

statt 0·39 bis 0·40, wie die experimentellen Daten und unsere Theorie für einfache Körper ergeben. Bei verwickelten Körpern liegt der Wert ein wenig unterhalb 0·39 und differiert also noch mehr von 0·5. (Äther bei 15·5° mit $i = 0{\cdot}387$ und Benzol bei 20° mit $i = 0{\cdot}378$.) Unsere Theorie lehnt also einen völlig diskontinuierlichen Übergang zwischen Flüssigkeit und Dampf ab.

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus kryoskopischen Messungen. Berechnung des Hydrolysengrades.

Von

J. B. Goebel.

(Eingegangen am 2. 7. 14.)

1. Abänderung der Gleichung $c_r = f(\Delta)$.

Zur Berechnung der Zahl c_r der in einer wässerigen Lösung vorhandenen Mole pro Liter eignet sich die Gleichung[1]):

$$c_r = 0{\cdot}705 \overset{10}{\log}(1+\Delta) + 0{\cdot}24\,\Delta + 0{\cdot}004\,\Delta^2, \qquad (1)$$

in welcher Δ die Gefrierpunktserniedrigung bedeutet. Die Gleichung wurde gewonnen an der Normalsubstanz Rohrzucker unter der Annahme, dass sich für diese Substanz infolge des Lösungsvorgangs die Konzentration nicht merklich ändert.

Nach den Versuchen von Raoult ist für Rohrzucker bei den Gefrierdepressionen:

$\Delta =$	0·0532	0·1230	0·2372	0·4806	0·9892	2·0987
$c_r =$	0·0283	0·0643	0·122	0·238	0·458	0·837

Die obige Formel ergibt:

$c_r =$	0·0286	0·0651	0·122	0·236	0·452	0·864

Die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte ist eine gute; nur für Depressionen Δ, welche grösser sind als etwa 1·8°, fallen die berechneten Werte etwas zu gross aus. Die Frage, ob sich, bei Verwendung einer nach der angedeuteten Richtung hin verbesserten Formel, die allgemeinen Rechnungsresultate noch etwas günstiger gestalten würden, blieb eine offene, weiterer Untersuchung wohl werte.

Zum Zweck der Verbesserung der Formel fügen wir derselben noch ein subtraktives Glied hinzu, in folgender Weise:

$$c_r = 0{\cdot}705 \overset{10}{\log}(1+\Delta) + 0{\cdot}24\,\Delta + 0{\cdot}004\,\Delta^2 - 0{\cdot}0002\,\Delta^6. \qquad (1a)$$

Das neue Glied $0{\cdot}0002\,\Delta^6$ hat auf das Rechnungsergebnis bis zu Werten $\Delta = 1{\cdot}2°$ einen kaum merkbaren, bis zu Werten $\Delta = 1{\cdot}6°$ nur

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 652 (1910), **78**, 244 (1911), **81**, 298 (1912).

einen geringen Einfluss. Für grössere Gefrierpunktserniedrigungen werden jedoch die Werte c_r merklich kleiner als die nach (1) berechneten und schliessen sich den für Rohrzucker beobachteten Werten c_r sehr gut an, wie folgende Tabelle zeigt.

Rohrzucker.

Δ	c_r Mol/Liter ber. nach (1a)	c Mol/Liter beob.	Beobachter
1·425	0·620	0·621	*Jones* u. *Getman*
1·885	0·782	0·776	*Rivett*
1·95	0·803	0·800	„
2·0897	0·847	0·837	*Raoult*
2·403	0·936	0·929	*Rivett*
2·662	0·993	1·000	*Jones* u. *Getman*

In den frühern Rechnungsbeispielen wurden nur in selteneren Fällen Gefrierdepressionen über 1·6° verwendet; die Resultate dieser Rechnungen bleiben also dieselben, wenn auch Gleichung (1a) zur Anwendung kommt. Dagegen bringt die Anwendung dieser Gleichung für höhere Depressionen, namentlich für solche über 2°, einige bemerkenswerte Ergebnisse.

2. Anwendungen auf starke binäre Säuren und binäre Salze.

Gleichung (1a) wurde zunächst angewendet auf HNO_3 und die Halogensäuren *HCl*, *HBr* und *HJ*. Die Rechnungsresultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Salpetersäure (*Jones*).

c	Δ	c_r nach (1a)	c_2	k
0·05	0·175	0·0915	0·0415	0·203
0·1	0·350	0·1764	0·0764	0·247
0·2	0·696	0·3307	0·1307	0·246
0·3	1·05	0·4760	0·1760	0·250
0·4	1·415	0·6160	0·2160	0·253
0·5	1·79	0·7500	0·2500	0·250
0·6	2·20	0·8808	0·2808	0·260
		Salzsäure (*Jones*).		
0·1	0·355	0·1787	0·0787	0·291
0·2	0·712	0·3375	0·1375	0·303
0·3	1·080	0·4878	0·1878	0·314
0·4	1·442	0·6260	0·2260	0·293
0·5	1·832	0·7643	0·2643	0·296
0·6	2·250	0·8951	0·2951	0·286

Bromwasserstoffsäure (*Jones, Getman* u. *Basset*)[1]).

c	Δ	c_r nach (1a)	c_2	k
0·1843	0·657	0·314	0·130	0·31
0·3686	1·350	0·592	0·223	0·34
0·614	2·316	0·914	0·300	0·29

Jodwasserstoffsäure (*Y. Osaka*).

0·558	2·196	0·8895	0·3315	0·48

In den Tabellen für HNO_3 und HCl ist die Konstanz der Zahlen k bis zu höhern Konzentrationen hinauf mit Verwendung der Formel (1a) weit besser geworden als sie früher mit Hilfe der Gleichung (1) hergestellt werden konnte. Für HBr und HJ liegen nur wenige kryoskopische Messungen vor; aber auch die mittels dieser Messungen gewonnenen Konstanten entsprechen den üblichen Annahmen. Von den Halogensäuren gilt HJ als die stärkste, dann folgen HBr und HCl; in gleicher Ordnung folgen auch die bezüglichen Dissociationskonstanten aufeinander: 0·48, 0·33, 0·30.

Diese Dissociationskonstanten scheinen auch in einem ganz bestimmten Zusammenhang mit den betreffenden Le Blancschen Zersetzungswerten zu stehen. Bezeichnet z den Zersetzungswert in Volt, so kann man für solche starke Säuren setzen:

$$k = \frac{0{\cdot}33}{\sqrt{z}}. \qquad (2)$$

Es ergeben sich die folgenden Zahlen:

Säure	z nach *Le Blanc*	k nach (2)	k nach kryoskopischen Messungen
HNO_3	1·69	0·25	0·25
HCl	1·31	0·29	0·30
HBr	0·94	0·34	0·33
HJ	0·52	0·46	0·48

Für Trichloressigsäure ist $z = 1{\cdot}51$. Man findet daher nach (2) $k = 0{\cdot}27$, ein Wert, welcher dem von Drucker als wahrscheinlich angenommenen, $k = 0{\cdot}30$, nahekommt[2]).

Was nun die binären Salze anbelangt, so weisen die Zahlenreihen k, welche mit Hilfe von Gleichung (1a) für sie berechnet wer-

[1]) Die Gefrierpunktserniedrigungen in dieser und den folgenden Tabellen sind zumeist den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt u. Börnstein entnommen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 589 (1904).

den können, nicht bis zu so hohen Konzentrationen hinauf jene genaue Konstanz auf, durch welche die starken unorganischen Säuren ausgezeichnet sind. Die Zahlen k der binären Salze fallen mit höhern Konzentrationen etwas ab. Die bezüglichen Tabellen folgen weiter unten.

Vorher sollen hier noch die Reaktionsmöglichkeiten besprochen werden, von denen bei binären Salzen die Dissociation abhängen kann. Man wird für binäre Salze AB in erster Linie die folgenden Reaktionsgleichungen annehmen können[1]).

$$\underset{(c_1)}{AB} = \underset{(c_2)}{A^{\cdot}} + \underset{(c_3)}{B'}$$

$$\underset{(c_4)}{A_2B^{\cdot}} = \underset{(c_1)}{AB} + \underset{(c_2)}{A^{\cdot}}$$

$$\underset{(c_5)}{AB_2'} = \underset{(c_1)}{AB} + \underset{(c_3)}{B'}$$

$$\underset{(c_6)}{(AB)_2} = \underset{(c_1)}{2AB}.$$

Diesen Reaktionen entsprechen die folgenden Gleichungen:

$$c = c_1 + c_2 + 2c_4 + c_5 + 2c_6, \tag{3}$$

$$c_r = c_1 + 2c_2 + 2c_4 + c_6, \tag{4}$$

$$c_2 + c_4 = c_3 + c_5, \tag{5}$$

$$\frac{c_2c_3}{c_1} = k_1, \quad (6) \qquad \frac{c_1c_2}{c_4} = k_2, \quad (7)$$

$$\frac{c_1c_3}{c_5} = k_3, \quad (8) \qquad \frac{c_1^2}{c_6} = k_4. \quad (9)$$

Wir sehen zunächst von der Gleichung (4) ab. Dann haben wir, wenn wir die Konstanten k_1, k_2, k_3, k_4 als bekannt annehmen, sechs Gleichungen mit den sechs Unbekannten c_1 bis c_6. Die Grösse c_1 lässt sich, wie man leicht findet, mittels folgender der Gleichung (3) entsprechenden Beziehung berechnen:

$$c_1 + \sqrt{\frac{k_1k_2(c_1+k_3)}{k_3\left(1+\frac{k_2}{c_1}\right)}} + 2c_1\sqrt{\frac{k_1(c_1+k_3)}{k_2k_3\left(1+\frac{k_2}{c_1}\right)}} + c_1\sqrt{\frac{k_1(c_1+k_2)}{k_2k_3\left(1+\frac{k_3}{c_1}\right)}} + \frac{2c_1^2}{k_4} = c.$$

Aus dieser Gleichung ersieht man direkt, dass mit von Null an-

[1]) Vgl. C. Drucker, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 808 (1913).

wachsendem c auch c_1 von Null an stetig wächst, und dass infolgedessen für c_2, c_3, c_4, c_5 und c_6 das Gleiche gilt.

Aus (3), (4), (5) und (6) folgt leicht:

$$k_1 = \frac{(c_r - c + c_4 + c_6)(c_r - c + c_5 + c_6)}{2c - c_r - 2c_4 - 2c_5 - 3c_6}. \qquad (10)$$

Für sehr verdünnte Lösungen sind die Konzentrationen c_4, c_5 und c_6 sehr klein; man kann für solche Lösungen setzen:

$$k_1' = \frac{(c_r - c)^2}{2c - c_r}, \qquad (11)$$

in welcher Relation die spezielle Bezeichnung k_1' den beschränkten Gültigkeitsbereich der Gleichung andeuten soll. Nimmt die Konzentration c zu, so nimmt k_1' im Vergleich zu k_1 mehr und mehr ab, weil c_4, c_5 und c_6 stetig wachsen.

Ein Abfallen der in einfachster Weise nach (11) berechneten „Dissociationskonstanten" k_1' mit zunehmender Konzentration c kann demnach als Anzeichen betrachtet werden, dass in der Lösung Komplexionen, bzw. Komplexmoleküle vorhanden sind. Wir wollen noch eine Gleichung ableiten, die eine gewisse Gleichartigkeit der Bedingungen des Vorkommens der Komplexionen und Doppelmoleküle anzudeuten scheint. Multipliziert man in Gleichung (10) den Zähler des Ausdrucks rechts aus und vernachlässigt dabei die aus kleinen Grössen c_4, c_5 und c_6 entstehenden Produkte, so erlangt man die Beziehung:

$$k_1 = \frac{(c_r - c)^2 + 2(c_r - c)[\frac{1}{2}(c_4 + c_5) + c_6]}{2c - c_r - 4[\frac{1}{2}(c_4 + c_5) + \frac{3}{4}c_6]}.$$

Setzt man im Nenner rechts anstatt der kleinen Grösse $\frac{3}{4}c_6$ annähernd c_6 ein und löst die Gleichung nach $\frac{1}{2}(c_4 + c_5) + c_6$ auf, so erhält man:

$$\frac{1}{2}(c_4 + c_5) + c_6 = \frac{(2c - c_r)k_1 - (c_r - c)^2}{2(c_r - c + 2k_1)},$$

d. h. mit Hinsicht auf die Berechnungen ist die mittlere Komplexionenkonzentration $\frac{1}{2}(c_4 + c_5)$ annähernd gleichwertig mit der Doppelmolekülkonzentration c_6. Jede der beiden Konzentrationen berechnet sich annähernd zu demselben Betrage, wenn die andere gleich Null gesetzt wird.

Die früher für KNO_3, $CsNO_3$ und KCl berechneten Doppelmolekülkonzentrationen[1]) könnten hiernach auch annähernd als mittlere Komplexionenkonzentrationen aufgefasst werden unter der Annahme, dass keine oder nur sehr wenige Doppelmoleküle existieren. Wahr-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 299 (1912).

scheinlich ist jedoch wohl das Vorkommen aller drei Molekülarten $(AB)_2$, A_2B und AB_2.

In den folgenden Tabellen sind für einige Alkalisalze die Zahlenreihen k zusammengestellt, die sich mit Zuhilfenahme der Gleichung (1a) ergeben, wenn der einfachste Fall der Dissociation [Gleichung (11)] angenommen wird.

c	Δ	c_r nach (1a)	c_2	k	Beobachter
			LiNO₃.		
0·1663	0·559	0·2714	0·1051	0·184	*W. Biltz*
0·4665	1·583	0·6773	0·2108	0·174	„ „
			NaNO₃.		
0·02312	0·0817	0·04368	0·0206	0·166	*W. A. Roth*
0·02788	0·0982	0·05229	0·0244	0·170	„ „ „
0·05	0·1722	0·0901	0·0401	0·162	*E. H. Loomis*
0·05114	0·1771	0·09255	0·0414	0·176	*W. A. Roth*
0·2029	0·6748	0·3277	0·1188	0·168	„ „ „
0·2240	0·7429	0·3506	0·1266	0·165	„ „ „
0·2498	0·8230	0·3840	0·1342	0·156	„ „ „
0·2772	0·9123	0·4207	0·1435	0·154	„ „ „
			CsCl.		
0·02557	0·0914	0·04875	0·02318	0·225	*H. Jahn*
0·05172	0·1818	0·09490	0·04318	0·218	„ „
0·1037	0·3572	0·1797	0·0760	0·209	„ „
0·2062	0·6927	0·3293	0·1231	0·182	„ „
0·6464	2·240	0·8924	0·2460	0·151	*W. Biltz*
			LiBr.		
0·242	0·905	0·4176	0·1756	0·46	*Jones, Getman* u. *Basset*
0·2818	1·054	0·4778	0·1960	0·44	*W. Biltz*
0·484	1·940	0·8002	0·316	0·59	*Jones, Getman* u. *Basset*
			NaBr.		
0·02540	0·0916	0·04884	0·02344	0·281	*H. Jahn*
0·05376	0·1907	0·09935	0·04559	0·255	„ „
0·10125	0·3564	0·1794	0·0781	0·263	„ „
0·2017	0·701	0·3329	0·1312	0·244	„ „
0·26	0·907	0·4184	0·1584	0·246	*Jones, Getman* u. *Basset*
0·3031	1·0514	0·4767	0·1736	0·233	*H. Jahn*
0·52	1·842	0·7629	0·2429	0·212	*Jones, Getman* u. *Basset*
			LJ.		
0·080	0·296	0·1508	0·0708	0·54	*Jones* u. *Getman*
0·161	0·588	0·2841	0·1231	0·40	„ „ „
0·322	1·218	0·5416	0·220	0·48	„ „ „
0·645	2·700	1·000	0·355	0·43	„ „ „

NaJ.

c	Δ	c_r nach (1a)	c_2	k	Beobachter
0·167	0·595	0·287	0·120	0·31	*Jones* u. *Getman*
0·334	1·186	0·529	0·195	0·27	„ „ „
0·669	2·437	0·944	0·275	0·19	„ „ „

KJ.

0·137	0·473	0·233	0·096	0·22	*Jones* u. *Getman*
0·273	0·945	0·434	0·161	0·23	„ „ „
0·547	1·873	0·778	0·231	0·17	„ „ „

Fast überall nimmt mit höhern Konzentrationen die anfänglich nahezu konstante Zahl k etwas ab, was, wie oben gezeigt wurde, mit dem Vorkommen von Doppelmolekülen oder Komplexionen erklärt werden kann.

Die folgende Tabelle enthält eine gruppenweise geordnete Zusammenstellung von Dissociationskonstanten:

Atomgewicht	Dissociationskonstanten							
$H = 1$	HNO_3	0·25	HCl	0·30	HBr	0·33	HJ	0·48
$Li = 7$	$LiNO_3$	0·18	$LiCl$	0·26	$LiBr$	0·45	LiJ	0·44
$Na = 23$	$NaNO_3$	0·16	$NaCl$	0·22	$NaBr$	0·23	NaJ	0·28
$K = 39$	KNO_3	0·14	KCl	0·21	KBr	0·21	KJ	0·22
$Cs = 133$	$CsNO_3$	0·135	$CsCl$	0·20				

Die vier starken Säuren HNO_3, HCl, HBr und HJ und die denselben entstammenden Salze, die Nitrate, Chloride, Bromide und Jodide, bilden mit ihren Dissociationskonstanten Gruppen derart, dass für jede Gruppe die Dissociationskonstante der Säure die charakteristische maximale Zahl liefert. In jeder Gruppe ordnen sich die Dissociationskonstanten in einer ganz bestimmten Reihenfolge, abnehmend mit dem zunehmenden Molekulargewicht der Substanz, um schliesslich, wie es scheint, einer gewissen untern Grenzzahl entgegenzustreben. Nur die Dissociationskonstante von $LiBr$ ist ausnahmsweise gross.

3. Berechnung des Hydrolysengrades.

Es soll hier an zwei Beispielen, Natriumacetat und Natriumkarbonat, gezeigt werden, wie mit Zuhilfenahme einiger aus kryoskopischen Messungen berechneten Dissociationskonstanten der Hydrolysengrad sehr gut übereinstimmend mit den Versuchen von Shields[1]) berechnet werden kann.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 167 (1893).

Die Reaktionen in wässerigen Natriumacetatlösungen gehen nach dem Schema vor sich:

$$\underset{(c_1)}{NaCH_3COO} = \underset{(c_2)}{Na'} + \underset{(c_3)}{CH_3COO'}$$

$$\underset{(c_4)}{CH_3COOH} = \underset{(c_5)}{H'} + \underset{(c_3)}{CHCOO'}$$

$$\underset{(c_6)}{NaOH} = \underset{(c_2)}{Na'} + \underset{(c_7)}{OH'}$$

und man hat die Gleichungen:

$$c = c_1 + c_2 + c_6, \tag{12}$$

$$c_2 + c_5 = c_3 + c_7, \tag{13}$$

$$c_4 + c_5 = c_6 + c_7, \tag{14}$$

$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = k_1, \quad (15) \qquad \frac{c_3 c_5}{c_4} = k_2, \quad (16)$$

$$\frac{c_2 c_7}{c_6} = k_3, \quad (17) \qquad c_5 c_7 = k_4. \quad (18)$$

Bei den Versuchen von Shields war die Konzentration $c = 0{\cdot}0952$; die Versuchstemperatur war 24·2°. Die Konstante k_2 der Essigsäure ist mit der Temperatur nur wenig veränderlich; wir setzen $k_2 = 0{\cdot}000018$. Die Konstante k_4, das Ionenprodukt des Wassers, kann für 24·2° etwa gleich $1{\cdot}04 \,.\, 10^{-14}$ gesetzt werden.

Die beiden Konstanten k_1 und k_3 sind wesentlich grösser als k_2 oder k_4. Wir ermitteln sie aus Gefrierpunktsbestimmungen wässeriger Lösungen von $NaCH_3COO$ und $NaOH$, indem wir nur den Zerfall in die beiden Ionen berücksichtigen. Die folgenden Tabellen enthalten die bezüglichen Rechnungsergebnisse.

$NaCH_3COO$.

c	Δ	c_r nach (1a)	c_2	k	Beobachter
0·058	0·211	0·109	0·0514	0·40	*Chambres* u. *Frazer*
0·116	0·413	0·205	0·0894	0·30	„ „ „
0·232	0·845	0·393	0·1611	0·37	„ „ „
0·464	1·736	0·731	0·2674	0·36	*Jones, Getman* u. *Basset*
			NaOH.		
0·05	0·1727	0·0903	0·0403	0·17	*E. H. Loomis*
0·10	0·3414	0·1723	0·0723	0·19	„ „ „
0·20	0·6814	0·3245	0·1245	0·20	„ „ „

Bei unsern Rechnungen nehmen wir an: Für

$NaCH_3COO$	$NaOH$
$k_1 = 0{\cdot}36$	$k_3 = 0{\cdot}19$

Die Auflösung der Gleichungen (12) bis (18), in welchen jetzt die sämtlichen Konstanten k_1, k_2, k_3 und k_4 als bekannt angesehen werden können, gestaltet sich relativ einfach infolge des Umstandes, dass die Konzentrationen c_4, c_5, c_6, c_7 sehr klein ausfallen gegenüber den Konzentrationen c_1, c_2, c_3, und dass c_5 wieder sehr klein wird im Vergleiche mit c_4, c_6, c_7.

Zum Zwecke der Berechnung von c_2 kann man c_5, c_6 und c_7 gleich Null setzen; es folgt dann aus (12), (13) und (15) die bekannte Gleichung:

$$c_2 = -\frac{k_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{k_1}{2}\right)^2 + k_1 c}. \tag{19}$$

Um eine Gleichung zur Berechnung von c_4 zu erlangen, kann man in folgender Weise verfahren. Man erhält aus (16) und (18), bzw. aus (17) die Relationen:

$$c_3 = \frac{k_2}{k_4} c_4 c_7 \quad \text{und} \quad c_6 = \frac{c_2 c_7}{k_3}. \tag{20}$$

Infolgedessen gehen (13) und (14) mit Vernachlässigung von c_5 über in:

$$c_2 = c_7\left(1 + \frac{k_2}{k_4} c_4\right) \quad \text{und} \quad c_4 = c_7\left(1 + \frac{c_2}{k_3}\right). \tag{21}$$

Durch Elimination von c_7 aus diesen beiden Gleichungen erhält man:

$$c_4 = -\frac{k_4}{2k_2} + \sqrt{\left(\frac{k_4}{2k_2}\right)^2 + \frac{k_4}{k_2 k_3} c_2 (c_2 + k_3)}.^{1}) \tag{22}$$

Der Hydrolysengrad h in Prozenten berechnet sich aus:

$$h = 100 \frac{c_4}{c}. \tag{23}$$

Bei Einsetzung der Zahlenwerte $c = 0{\cdot}0952$, $k_1 = 0{\cdot}36$, $k_2 = 0{\cdot}18 \,.\, 10^{-4}$, $k_3 = 0{\cdot}19$, $k_4 = 1{\cdot}04 \,.\, 10^{-14}$ erhält man:

$$c_2 = 0{\cdot}0782,$$
$$c_4 = 0{\cdot}0000080,$$
$$h = 0{\cdot}0084\,\%,$$

in genauer Übereinstimmung mit den Messungen von Shields. Von einigem Interesse dürften auch die kleinen Zahlenwerte sein, welche die Konzentrationen c_7, c_6 und c_5 annehmen.

---

[1]) Anstelle dieser Gleichung wird gewöhnlich die sehr vereinfachte Gleichung

$$c_4 = -\frac{k_4}{2k_2} + \sqrt{\left(\frac{k_4}{2k_2}\right)^2 + \frac{k_4 c_2}{k_2}}$$

verwendet.

Diese Zahlen berechnen sich nach (21), (20) und (18):

$$c_7 = 0{\cdot}0000057,$$
$$c_6 = 0{\cdot}0000023,$$
$$c_5 = 0{\cdot}0000000018.$$

Etwas umständlicher gestaltet sich die Berechnung des Hydrolysengrades des Natriumkarbonats. Hier ist eine grössere Zahl von Reaktionen zu berücksichtigen.

$$\underset{(c_1)}{Na_2CO_3} = \underset{(c_2)}{Na^{\cdot}} + \underset{(c_3)}{NaCO_3'}$$
$$\underset{(c_3)}{NaCO_3'} = \underset{(c_2)}{Na^{\cdot}} + \underset{(c_4)}{CO_3''}$$
$$\underset{(c_7)}{HCO_3'} = \underset{(c_6)}{H^{\cdot}} + \underset{(c_4)}{CO_3''}$$
$$\underset{(c_8)}{H_2CO_3} = \underset{(c_6)}{H^{\cdot}} + \underset{(c_7)}{HCO_3'}$$
$$\underset{(c_9)}{NaOH} = \underset{(c_2)}{Na^{\cdot}} + \underset{(c_5)}{OH'}$$

Man hat die folgenden Gleichungen:

$$c = c_1 + c_3 + c_4 + c_7 + c_8, \tag{24}$$
$$c_2 + c_6 = c_3 + 2c_4 + c_5 + c_7, \tag{25}$$
$$c_5 + c_9 = c_6 + c_7 + 2c_8, \tag{26}$$

$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = k_1, \quad (27) \qquad \frac{c_2 c_4}{c_3} = k_2, \quad (28) \qquad \frac{c_4 c_6}{c_7} = k_3, \quad (29)$$

$$\frac{c_6 c_7}{c_8} = k_4, \quad (30) \qquad \frac{c_2 c_5}{c_9} = k_5, \quad (31) \qquad c_5 c_6 = k_6. \quad (32)$$

Die Versuchstemperatur war auch hier 24·2°. Für 25° ist nach G. Bodländer[1]) $k_3 = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-11}$, nach Walker und Cormack $k_4 = 3.10^{-7}$; wie im vorigen Beispiel setzen wir wieder $k_5 = 0{\cdot}19$, $k_6 = 1{\cdot}04 \cdot 10^{-14}$.

Die beiden Konstanten k_1 und k_2 ermitteln wir aus Gefrierpunktsbestimmungen wässeriger Lösungen von Na_2CO_3 unter der Annahme stufenweiser Dissociation in die Ionen $Na^{\cdot}$, $NaCO_3'$ und CO_3''. Man kann nach derselben Rechnungsmethode, wie sie früher für Na_2SO_4 angewandt wurde[2]), die folgende Tabelle berechnen. Auf das Vorkommen von Komplexmolekülen braucht hier nicht Rücksicht genommen zu werden, da es sich nur um Konzentrationen bis zu 0·1 n handelt.

[1]) Physik.-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein, IV. Aufl. S. 1132.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 250 (1911).

$NaCO_3$ (Loomis). $k_1 = 0.60$.

c	Δ	c_1 nach (1a)	c_2	c_3	c_4	c_5	k_2
0·020	0·0986	0·0525	0·0325	0·0068	0·0129	0·0004	0·062
0·050	0·2321	0·1198	0·0698	0·0245	0·0226	0·0029	0·064
0·10	0·4416	0·2187	0·1188	0·0582	0·0303	0·0115	0·062

Wir verwenden bei den weiteren Rechnungen:

für	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
die Zahlen	0·6	0·062	$1·3 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-7}$	0·19	$1·04 \cdot 10^{-14}$

Um ein Urteil über die Grössenverhältnisse der kleinen Konzentrationen c_5 bis c_9 zu gewinnen, entwickeln wir zunächst eine Gleichung zur Berechnung von c_5. Man erhält aus (32), (29), (30) und (31).

$$c_6 = \frac{k_6}{c_5}, \quad c_7 = \frac{k_6 c_4}{k_3 c_5}, \quad c_8 = \frac{k_6^2 c_4}{k_3 k_4 c_5^2}, \quad c_9 = \frac{c_2 c_5}{k_5}.$$

Setzt man diese Ausdrücke (26) ein, so erhält man nach einigen Umformungen:

$$c_5^3 - \frac{k_5 k_6 (c_4 + k_3)}{k_3 (c_2 + k_5)} c_5 = 2 \frac{k_5}{c_2 + k_5} \frac{k_6^2}{k_3 k_4} c_4.$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite wird verschwindend klein, weil $k_5/(c_2 + k_5)$ und c_4 echte Brüche sind und weil:

$$\frac{2 k_6^2}{k_3 k_4} = 0·53 \cdot 10^{-10}.$$

Da auch k_3 gegenüber c_4 sehr klein ist, so kann man schreiben:

$$c_5 = \sqrt{\frac{k_5 k_6 c_4}{k_3 (c_2 + k_5)}}. \tag{33}$$

Mit Hilfe dieser Relation erlangt man leicht die folgenden:

$$c_6 = \frac{(c_2 + k_5) k_3 c_5}{k_5 c_4}, \tag{34} \quad c_7 = \frac{(c_2 + k_5) c_5}{k_5}, \tag{35} \quad c_8 = \frac{(c_2 + k_5) k_6}{k_4 k_5}. \tag{36}$$

Setzt man in diese Gleichungen die Zahlen k_3, k_4, k_5, k_6 und die zu irgendeiner Konzentration c der obigen Tabelle gehörigen Werte c_2 und c_4 ein, so ersieht man sofort, dass c_6 und c_8 gegenüber c_5 sehr klein ausfallen. Nur c_7 und c_9 sind von derselben Grössenordnung wie c_5.

Nach diesen vorbereitenden Ermittlungen kann man ohne besondere Schwierigkeit mittels eines geeigneten Annäherungsverfahrens die zu jeder Konzentration c gehörigen Konzentrationen c_1 bis c_9 berechnen. Man kann, um diesem Ziele näherzukommen, z. B. annehmen, es seien die kleinen Grössen c_5 und c_7 annähernd bekannt. Dann hat man wegen

(24), (25), (27), (28) und weil c_6 und c_8 nahezu gleich Null gesetzt werden können, die Gleichungen:

$$c_1 + c_3 + c_4 = c - c_7,$$
$$c_2 - c_3 - 2c_4 = c_5 + c_7,$$
$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = k_1, \quad \frac{c_2 c_4}{c_3} = k_2.$$

Aus diesen 4 Gleichungen leitet man leicht die folgenden ab:

$$c_2^3 + (k_1 - c_5 - c_7)c_2^2 - k_1(c - k_2 + c_5)c_2 = k_1 k_2 (2c + c_5 - c_7), \quad (37)$$

$$c_3 = \frac{c_2 - c_5 - c_7}{1 + 2\frac{k_2}{c_2}}, \quad (38)$$

$$c_4 = {}^1/_2 (c_2 - c_3 - c_5 - c_7), \quad (39)$$

$$c_1 = c - c_3 - c_4 - c_7. \quad (40)$$

Könnte man auch die Grössen c_5 und c_7 vernachlässigen, so würde man zu dem noch einfacheren Gleichungssystem gelangen:

$$c_2^3 + k_1 c_2^2 - k_1 (c - k_2) c_2 = 2 k_1 k_2 c, \quad (41)$$

$$c_3 = \frac{c_2}{1 + 2\frac{k_2}{c_2}}, \quad (42)$$

$$c_4 = {}^1/_2 (c_2 - c_3), \quad (43)$$

$$c_1 = c - c_3 - c_4. \quad (44)$$

Der Rechnungsgang zur Ermittlung der zu irgend einer Konzentration c gehörigen Konzentrationen c_2, c_3, c_4, c_1, c_5, c_7 ist nun folgender. Man bestimmt zunächst nach (41) bis (44) annähernd c_2, c_3, c_4 und c_1. Mit Hilfe der so gefundenen Werte c_2 und c_4 kann man annähernd richtig nach (33) und (35) c_5 und c_7 berechnen. Diese Zahlenwerte von c_5 und c_7 benützt man, um mit Hilfe des Gleichungssystems (37) bis (40) wieder genauere Werte von c_2, c_3, c_4, c_1 zu gewinnen und mittels der neuen Werte c_2 und c_4 endgültig genaue Werte c_5 und c_7. Der Hydrolysengrad h in Prozenten berechnet sich hier aus der Gleichung:

$$h = 100 \frac{c_7}{2c} \quad (45)$$

Bei den Versuchen von Shields waren die Konzentrationen c gleich 0·0238, 0·0477, 0·094. Zu jeder dieser drei Konzentrationen wurde nach der vorstehend erörterten Rechnungsmethode die bezügliche Wertegruppe c_2, c_3, c_4, c_1, c_5, c_7 und h ermittelt. Die Schlussergebnisse der Rechnungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

			$NaCO_3$					
c	c_2 Na	c_3 $NaCO_3$	c_4 CO_3	c_1 Na_2CO_3	c_5 OH	c_7 HCO_3	h berechn.	h gemessen
0·0238	0·0385	0·0075	0·0121	0·0005	0·0028	0·0034	7·14%	7·10%
0·0477	0·0681	0·0212	0·0193	0·0024	0·0034	0·0046	4·82%	4·87%
0·094	0·1154	0·0508	0·0273	0·0097	0·0037	0·0059	3·14%	3·17%

Die berechneten Hydrolysengrade h stimmen mit den von Shields gemessenen fast genau überein.

Zusammenfassung.

1. Die seitherige Gleichung zur Berechnung der Zahl c_r der in einer wässerigen Lösung vorhandenen Mole aus der Gefrierpunktserniedrigung Δ:

$$c_r = 0{\cdot}705 \overset{10}{\log}(1+\Delta) + 0{\cdot}24\Delta + 0{\cdot}004\Delta^2, \qquad (1)$$

wurde abgeändert in die Gleichung:

$$c_r = 0{\cdot}705 \overset{10}{\log}(1+\Delta) + 0{\cdot}24\Delta + 0{\cdot}004\Delta^2 - 0{\cdot}0002\Delta^6. \qquad (1a)$$

Die beiden Formeln sind für Werte Δ bis zu ca. 1·2° sozusagen identisch. Nur für grössere Werte Δ, besonders für solche über 2°, liefert (1a) etwas kleinere Zahlen c_r als (1); infolgedessen gibt die neue Gleichung die Konzentrationen von wässerigen Rohrzuckerlösungen innerhalb des ausgedehnteren Intervalls $\Delta = 0$ bis $\Delta = 2{\cdot}7°$ mit guter Annäherung wieder.

2. Die Gleichung (1a) wurde zunächst angewandt auf starke binäre Säuren mit dem Erfolg, dass sich innerhalb ausgedehnter Konzentrations-Intervalle eine sehr gute Konstanz der Zahlen $k = c_2^2/c_1$ herstellen liess. Die für die Säuren berechneten Konstanten k stehen in einem gewissen Zusammenhang mit den Le Blancschen Zersetzungswerten. Bezeichnet man diese mit z, so gilt mit guter Annäherung die Gleichung:

$$k = \frac{0{\cdot}33}{\sqrt{z}}.$$

Mit Hinsicht auf die binären Salze wurden die folgenden Regeln abgeleitet:

Das schliessliche Abfallen der unter der Annahme des einfachen Ionenzerfalls berechneten „Dissociationskonstanten" deutet darauf hin, dass in der Lösung Komplexionen oder Komplexmoleküle oder beide Molekülarten vorhanden sind.

Die früher für binäre Salze AB berechneten Doppelmolekül-Konzentrationen $[A_2B_2]$ lassen sich auch als mittlere Komplexionen-Konzen-

trationen $^1/_2([A_2B]+[AB_2])$ auffassen, wenn angenommen wird, dass keine oder nur wenige Doppelmoleküle existieren.

Mit Hilfe von Gleichung (1a) wurde schliesslich für eine Reihe von Alkalisalzen die Dissociationskonstante k berechnet. Mit höheren Konzentrationen tritt fast durchweg ein Abfallen der Zahl k ein.

Die gruppenweise Zusammenstellung von Dissociationskonstanten der hier in Betracht gezogenen Säuren und Salze lässt gewisse Gesetzmässigkeiten erkennen.

3. Es wurde der Hydrolysengrad von Natriumacetat und Natriumkarbonat berechnet, genau übereinstimmend mit den Versuchsresultaten von Shields. Bei den Rechnungen wurden die Dissociationskonstanten von $NaCH_3COO$, $NaOH$ und Na_2CO_3 benützt, welche mit Hilfe von Gleichung (1a) ermittelt worden waren.

Mainz, im Juni 1914.

Bestimmung der Diffusion, der Fallgeschwindigkeit und des Sedimentationsgleichgewichts der Teilchen in Selen- und Goldhydrosolen.

Von

Arne Westgren.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 6. 14.)

Wenige Gebiete der modernen physikalisch-chemischen Forschung haben das Interesse in so hohem Masse auf sich gezogen wie die Untersuchung der Brownschen Bewegung. Auf eine Übersicht über das auf diesem Arbeitsfeld bisher Geleistete muss jedoch hier in Anbetracht des begrenzten Raumes verzichtet werden. Ich erlaube mir nur, auf die Monographie von G. L. de Haas-Lorentz: „Die Brownsche Bewegung und einige verwandte Erscheinungen," Braunschweig 1913, sowie auf die mit einem sehr vollständigen Literaturverzeichnis versehene referierende Arbeit von The Svedberg: „Neuere Untersuchungen über die Brownsche Bewegung," Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik **10**, 467 (1913), hinzuweisen.

Unter den vielen experimentellen Prüfungen der Formeln von Einstein und v. Smoluchowski gibt es jedoch meines Wissens keine, die darauf hinzielen, die Richtigkeit der Grundannahme dieser Forscher — die Unabhängigkeit des durchschnittlichen Betrages der kinetischen Energie eines Teilchens in einer kolloiden Lösung von seiner Masse — durch systematische Variation dieser letzten Grösse auseinanderzusetzen. Wenigstens scheint die Genauigkeit der Methoden in derartigen Fällen nicht genügend gross gewesen zu sein.

Bei einer früheren Untersuchung[1]) auf diesem Gebiete, die auf die Perrinsche Methode die Teilchenverteilung bis zum Gleichgewicht sedimentierter, gleichförmiger kolloider Systeme zu bestimmen[2]) be-

[1]) Arkiv f. matematik usw. utg. af K. Svenska Vetensk.-Akad., Stockholm, 9, 5, 30 (1913).

[2]) Ann. Chim. Phys. [8] 18, 5 (1909), Die Brownsche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle, Dresden 1910, Les Atomes. Paris, 1913.

gründet war, glaubte ich, eine Unzulässigkeit der Ausdehnung des Gesetzes von der gleichen Verteilung der Energie auf kolloide Systeme konstatieren zu können.

Die Teilchenvolumina der untersuchten Sole wurden bei dieser Untersuchung in üblicher Weise mit Hilfe des Spaltultramikroskops von Siedentopf und Zsigmondy bestimmt. Später fand ich aber, dass bei der Benutzung dieser Methode für Kolloide mit intensiv leuchtenden Teilchen wie niedrigdisperse Goldsole die Werte der Teilchengrössen zu niedrig ausfallen müssen. Das im mikroskopischen Sehfeld tatsächlich beleuchtete Volumen ist nämlich viel grösser als das aus der Blendengrösse und aus der durch Einjustierung der Spaltbreite bestimmten Tiefe des Lichtbündels berechnete, da von diesem direkt beleuchteten Gebiet auch benachbarte Teile des Kolloids durch Reflexion erhellt werden. Gewöhnlich wird die Breite des Lichtbündels unter Anwendung verdünnter Fluoresceinlösung oder eines amikroskopischen Kolloids, also einer homogenen oder scheinbar homogenen Flüssigkeit einjustiert, und das Lichtbündel ist dann vom unbeleuchteten Teil des Sehfeldes scharf abgegrenzt. Wird aber ein Metallkolloid mit ziemlich grossen Teilchen in die Küvette gegossen, leuchten freilich diese innerhalb des direkt beleuchteten Gebiets intensiv, erhellen aber auch die Teilchen in ihrer Nachbarschaft und bewirken eine Vergrösserung des beleuchteten Volumens und mithin eine scheinbare Vergrösserung der Teilchenkonzentration.

Dieser Fehler kann sich auf 100% belaufen, und die Abweichung meiner obenerwähnten Ergebnisse von den bei voller Gültigkeit der Einsteinschen Formel zu erwartenden ist wahrscheinlich ganz und gar dieser Fehlerquelle zuzuschreiben.

Eine genaue Bestimmung der Grösse des gefundenen Fehlers stellte sich wegen der sehr unscharfen Begrenzung des beleuchteten Volumens als unmöglich heraus. Da also das Spaltultramikroskop für die genaue Feststellung der Teilchengrössen der untersuchten Sole sich als unzuverlässig erwies, und da es mir nicht gelang, eine derartige Messung in anderer Weise auszuführen, zeigte es sich bei der Wiederaufnahme dieser Untersuchungen als notwendig, einige Erscheinungen, die über die Teilchengrösse Auskunft geben können, zum Gegenstand der Untersuchung zu machen. Am geeignetsten erschienen hierfür die Diffusion und die Fallgeschwindigkeit der Teilchen.

Eine Bestimmung der Diffusion niedrigdisperser Kolloide bietet auch an und für sich grosses Interesse, und dürfte ihr eine prinzipielle Bedeutung zuzuschreiben sein, da das geringe Diffusionsver-

mögen der Kolloide für die Definition dieses Begriffes grundlegend gewesen ist.

Meines Wissens ist bisher nur eine derartige Untersuchung ausgeführt worden, und zwar von Brillouin[1]). Er beobachtete den Zuwachs der an den Glaswänden einer mit gleichförmiger Gummiguttsuspension gefüllten planparallelen Küvette anhaftenden Teilchen, und unter der Voraussetzung, dass alle Teilchen, die diese Wände trafen, sich in der Tat festsetzen, gelang es ihm, die Diffusion sehr grosskörniger Suspensionen von hoher Viskosität zu messen. Leider scheint seine theoretische Behandlung des Versuchsmaterials, wie schon von Svedberg hervorgehoben worden ist[2]), mit einem Fehler behaftet zu sein[3]).

Theoretisches.

Für die drei Erscheinungen, die Gegenstand der im folgenden beschriebenen Untersuchung gewesen sind, wurden die nachstehenden Formeln aufgestellt.

Für die Teilchenverteilung eines bis zum Gleichgewicht sedimentierten, gleichförmigen Soles ist nach Einstein[4]) und Perrin[5]) folgende Gleichung gültig:

$$\frac{RT}{N}\log\frac{n_0}{n} = \varphi(\Delta-\delta)gh,$$

wo R die Konstante der Gase, $83.19 \cdot 10^6$,
T die absolute Temperatur des Systemes,
N die Avogadrosche Konstante,
n_0 die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit in der Grundschicht,

[1]) Ann. Chim. Phys. [8], **27**, 412 (1912).

[2]) Jahrbuch der Radioakt. u. Elektronik **10**, 493.

[3]) Die x-Komponente der mittleren Verschiebung eines Teilchens ist wie aus bekannten Regeln leicht berechnet werden kann, $\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \Delta_x$, wenn Δ_x^2 den Mittelwert der Quadrate der Lagenänderungen in der Richtung der x-Achse während der Zeit τ bedeutet. Es wird daher im Gegensatz zu der Behauptung von Perrin-Les Atomes, p. 185, Brillouin, loc. cit. p. 416 — ein keineswegs zu vernachlässigender Fehler eingeführt, wenn diese Grösse schlechthin gleich Δ_x gesetzt wird. Wird der korrekte Ausdruck dieser Verschiebung benutzt, bekommt man aus den Brillouinschen Versuchen für die Avogadrosche Konstante den Wert $44 \cdot 10^{22}$ statt des von ihm ermittelten $69 \cdot 10^{22}$, und die Übereinstimmung seines Ergebnisses mit dem von Perrin in anderer Weise festgelegten Wert $68 \cdot 5.10^{22}$ ist also in der Tat nicht so gut, wie sie scheint.

[4]) Ann. d. Phys. **19**, 371 (1906).

[5]) Loc. cit.

n die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit bei der Höhe h,
φ das Volumen eines Teilchens,
Δ das spez. Gewicht der dispersen Phase,
δ das spez. Gewicht des Dispersionsmittels,
und g die Beschleunigung der Schwere

bedeuten. Führen wir für die experimentell bestimmbare Grösse $\frac{1}{h}\log\frac{n_0}{n}$ die Bezeichnung α ein, so haben wir:

$$\frac{RT}{N}\cdot\alpha = \varphi(\Delta-\delta)g. \qquad (1)$$

Denken wir uns zunächst die Teilchen eines Kolloids längs einer geraden Linie orientiert, und lassen wir sie dann bei einem gewissen Zeitpunkt sich von dieser Linie nach einer Seite hin frei bewegen, so finden wir durch Anwendung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes und der gewöhnlichen Reflexionsregel leicht, dass für die Teilchenverteilung nach der Zeit τ der folgende Ausdruck gelten muss:

$$v = ke^{\frac{-x^2}{2\Delta_x^2}},$$

wenn v die Teilchenzahl pro Volumeneinheit im senkrechten Abstand x von der Linie, k eine Konstante und Δ_x^2 das mittlere Quadrat der Verschiebungen der Teilchen während der Zeit τ in der Richtung der x-Achse bedeuten.

Wir haben also:

$$\frac{v_1}{v_2} = e^{\frac{x_2^2-x_1^2}{2\Delta_x^2}}$$

oder:

$$2\Delta_x^2 = \frac{x_2^2-x_1^2}{\log\frac{v_1}{v_2}} = \frac{\tau}{\beta},$$

wenn in den Abständen x_1 und x_2 von der geraden Linie die Konzentrationen beziehungsweise v_1 und v_2 sind[1]) und β die experimentell bestimmbare Grösse $\tau\frac{\log\frac{v_1}{v_2}}{x_2^2-x_1^2}$ bedeutet.

Nun ist nach Einstein, v. Smoluchowski, Langevin u. a.

$$\Delta_x^2 = 2D\tau = \frac{2RT\tau}{Nf},$$

[1]) Wie ersichtlich, muss x bei ungleichförmiger Teilchenkonzentration in der Ausgangslage von einem und demselben Punkt der geraden Linie gemessen werden.

wo D den Diffusionskoeffizienten und f den Reibungswiderstand eines Teilchens bei der Geschwindigkeit = 1 bezeichnen.

Es ist also:
$$D = \frac{1}{4\beta}$$

und:
$$\frac{4RT}{Nf} = \frac{1}{\beta}. \tag{2}$$

Für die Fallgeschwindigkeit γ der Teilchen ist die folgende Gleichung gültig:
$$\gamma = \frac{\varphi(\Delta - \delta)g}{f}. \tag{3}$$

In den Gleichungen (1), (2) und (3) können alle Grössen ausser N, φ und f experimentell bestimmt werden. Obwohl demnach drei Gleichungen mit drei unbekannten vorliegen, können trotzdem nicht die Werte der letztern ermittelt werden, weil (1) durch Kombination von (2) und (3) erhalten wurde. Die Teilchenverteilung (1) drückt ja ein stationäres Gleichgewicht zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit (2) und Fallgeschwindigkeit (3) aus.

Als Resultat der Gleichungen kann also nur eine Identität und zwar die folgende:
$$\gamma = \frac{\alpha}{4\beta}$$

erhalten werden, die aber zur Prüfung der experimentellen Ergebnisse dienen kann.

Um Auskunft über die unbekannten Grössen zu bekommen, muss folglich zu den mitgeteilten Gleichungen eine vierte hinzugefügt werden. Versuchsweise kann man die Annahme von sphärischer Form der Teilchen einführen und sich des Stokesschen Gesetzes:
$$f = 3\pi\mu d$$

bedienen. μ bezeichnet in der Formel die Viskosität und d den Teilchendiameter. Man kann indessen auch die Gleichheit der kinetischen Energie eines Teilchens mit der eines Moleküls setzen und den von Millikan[1]) sehr sorgfältig bestimmten Wert der Avogadroschen Konstante, $60{\cdot}6.10^{22}$ der Bestimmung von f zugrunde legen und diesen Wert mit dem aus dem Stokesschen Gesetz berechneten vergleichen.

Auf die Ergebnisse der Untersuchung sind diese beiden Methoden parallel, und, wie es sich unten zeigt, mit Recht angewendet worden, da

[1]) Phys. Rev. [2] 2, 109—143 (1913).

die gemachten Voraussetzungen innerhalb der Versuchsfehler mit der Wirklichkeit übereinzustimmen scheinen.

Die Gleichförmigkeit der untersuchten Sole.

Die Untersuchungen wurden an Selen- und Goldhydrosolen ausgeführt. Ihre Gleichförmigkeit, die, wie ersichtlich, eine Bedingung der oben mitgeteilten Formeln ist, dürfte leider daraus nicht als bewiesen angesehen werden, dass die Verteilungskurven der Sole sich innerhalb der Fehlergrenze als exponential herausstellen, auch nicht wenn sich gleichzeitig der Ausdruck:

$$v = ke^{\frac{-x^2}{2\Delta_x^2}}$$

für die Diffusion als gültig erweist, da es möglich sein dürfte, eine Exponentialfunktion mit einer Summe dergleichener Funktionen innerhalb weiter Bedingungen zu approximieren[1]).

Wenn auch überhaupt ein strenger Beweis für die Gleichförmigkeit der Sole nicht geleistet werden kann, mag eine Betrachtung über ihre Entstehungsart trotzdem zeigen, dass sie für den Zweck dieser Untersuchung hinreichend gleichkörnig sein dürften. Bei Reduktion von seleniger Säure mit Hydrazinhydrat, wobei die Konzentration der selenigen Säure und des Hydrazinhydrats innerhalb weiter Grenzen variiert worden sind, habe ich immer Selenhydrosole von demselben Dispersitätsgrad erhalten. Die Teilchengrösse dieser Sole dürfte das Resultat eines Gleichgewichts verschiedener Kräfte sein, und es liegt daher nahe, die Gleichförmigkeit dieser Sole anzunehmen. Die Gleichförmigkeit der Goldsole dürfte auch als sehr wahrscheinlich hervortreten, wenn man bedenkt, dass sie durch Wachsen von gleichmässig verteilten Goldkeimen in übersättigter Goldlösung von gleichmässiger Konzentration entstanden sind.

Ich hoffe später die Gleichförmigkeit meines Untersuchungsmaterials unzweideutig nachweisen zu können. In vorliegender Arbeit wird aber angenommen, dass die Sole gleichförmig sind oder wenigstens, dass sie ohne Fehler als solche behandelt werden können.

Experimentelles.

Die Teilchenverteilung beim Sedimentationsgleichgewicht wurde nach einer der Perrinschen sehr ähnlichen Methode bestimmt.

---

[1]) Vgl. Arkiv f. matematik usw. utg av K. Svenska Vetensk.-akad., Stockholm, 9, 5, 6 (1913).

Ein Deckgläschen wurde auf einem Objektträger an drei Kanten mit Pizein festgekittet. Durch Benutzung ausgezogener, gleichdicker Fäden von Pizein konnte eine sehr geradlinige und ebene Begrenzung der mikroskopischen Kammer erzielt werden. An die Öffnung der in dieser Weise entstandenen kapillaren Kammer wurde dann ein Tropfen des zu untersuchenden Sols gebracht, der durch die Kapillarkräfte sofort in die Kammer hineingezogen wurde. Die Öffnung wurde dann mit etwas Vaseline dicht verschlossen.

Bei der ersten mikroskopischen Beobachtung dieser Präparate wurde festgestellt, dass die Teilchen an den Wänden der Kammer anhafteten. Dieser Übelstand wurde aber durch Verdünnung des Sols mit sehr reinem Wasser bis auf $^1/_{10}$ gänzlich vermieden.

Das Präparat wurde auf dem Tisch eines horizontal umgelegten Mikroskops mit der mit Vaseline verschlossenen Öffnung nach oben befestigt. Bei der Untersuchung wurde ein Leitzsches-Mikroskop, Objektiv Zeiss-*F*, Okular Huygens 4-Zeiss und Paraboloidkondensor benutzt.

Die Teilchen sanken in den höher dispersen Solen sehr langsam, und die Präparate wurden daher, um das Eintreten des Gleichgewichts zu beschleunigen, zentrifugiert. Bei darauffolgender mikroskopischer Beobachtung derselben waren in der Flüssigkeit keine freien Teilchen zu sehen, der Piceinboden leuchtete aber infolge der zusammengepressten Teilchen stark. Nach einigen Minuten fingen diese an, sich frei zu machen, verbreiteten sich allmählich in der Flüssigkeit und waren nach einigen Stunden bis zu einer Höhe von 0·1—1·0 mm, je nach der Teilchengrösse, emporgestiegen.

Nach einigen Tagen wurde die Teilchenverteilung festgestellt. Dass das Gleichgewicht dann erreicht war, ergab der Umstand, dass, wenn dieselbe Bestimmung nach 7tägigem Stehenlassen des Präparats wiederholt wurde, dasselbe Ergebnis gefunden wurde. Für die Goldsole von geringerem Dispersitätsgrad wurden auch identische Verteilungen teils durch Sedimentieren, teils durch Zentrifugieren und nachheriges Emporsteigen der Teilchen erhalten. Mit Hilfe der Mikrometerschraube des Objekttisches wurde der Höhenunterschied h, der auf die Teilchenkonzentration hin untersuchten Horizontalschichten bestimmt. Die Konzentrationsbestimmungen wurden immer im gleichen Abstand von der Glaswand meistens in der Mitte des Präparats vorgenommen. Die Dicke der Küvette betrug 10—50 μ.

Bei Bestimmung der Teilchenverteilung wurden für die verschiedenen Konzentrationen passende Okularblenden benutzt, durch welche durchschnittlich zwei Teilchen gleichzeitig im Sehfeld beobachtet werden

konnten. Die Diameter der kreisförmigen Blenden wurden mit einer Okularskala sorgfältig gemessen.

Die wechselnde Grösse der Blenden bewirkt einen Fehler in den Ergebnissen, der indessen, was mathematisch leicht bewiesen werden kann, sehr unbedeutend ist. Für die grösste derselben — Diameter des von der Blende begrenzten Gebietes des Präparates $= 20\,\mu$ — beläuft sich dieser Fehler im ungünstigsten Falle, also für das Sol mit den schwersten Teilchen, kaum auf 0·5 % und ist für die kleineren viel geringer.

Die Versuche wurden unter Verwendung von Bogenlichtbeleuchtung ausgeführt. Um eine Erwärmung des Präparats durch die Beleuchtung zu verhindern, wurden die Wärmestrahlen in einer dicken Wasserschicht absorbiert.

Zwischen der Bogenlampe und dem Mikroskope war eine Metallscheibe eingeschaltet, die mittels eines Elektromotors in Rotation gehalten wurde und mit vier sektoriellen Ausschnitten versehen war. Durch diese Anordnung wurde eine regelmässig intermittente Beleuchtung des Präparats erzielt. Jedesmal, wenn Licht in das Mikroskop einfiel, wurde die Zahl der im Sehfeld beobachteten Teilchen notiert. Für jede Schicht wurden etwa 200 solcher Beobachtungen gemacht, und durch ihren Mittelwert die Teilchenkonzentration derselben bestimmt.

Die Temperatur wurde mit einem Thermometer von $^1/_{10}{}^0$-Teilung, der in der Nähe des Präparats angebracht war, ermittelt.

Für die Bestimmung der Diffusion wurden die Teilchen durch kräftige Zentrifugierung des Präparats am Boden zusammengepresst, wodurch eine Orientierung derselben längs einer Geraden erzielt wurde. Das Präparat wurde dann am horizontalen Objekttisch befestigt, und die Teilchen diffundierten von der geraden Pizeinkante in die Flüssigkeit hinaus. Nach einer Zeit τ wurde die Konzentrationsverteilung in oben beschriebener Weise ermittelt, wozu etwa eine halbe Stunde erforderlich war. τ wurde vom Anfang der Diffusion bis Mitte der Beobachtungszeit gerechnet. Für die Ermittlung der Viskosität war eine genaue Temperaturbestimmung von Wichtigkeit. Es war jedoch unmöglich, die Temperatur ganz konstant zu halten, sie variierte vielmehr bis auf 0·5°. Als Versuchstemperatur wurde der Mittelwert der in regelmässigen Zeitintervallen beobachteten Temperaturen angenommen.

Die Fallgeschwindigkeit der Teilchen wurde nach zwei verschiedenen Methoden festgestellt.

Für die höherdispersen Sole erwies sich die folgende als am besten geeignet. Ein Präparat wurde wie bei der Bestimmung des Sedimentationsgleichgewichts am Tisch des horizontal umgelegten Mikroskops

befestigt und nach einer Zeit t die Konzentrationsverteilung in der Nähe des Bodens, sowie die der nicht sedimentierten Teile des Sols ermittelt. Die Verteilungskurve erhält ein Aussehen wie in Fig. 1.

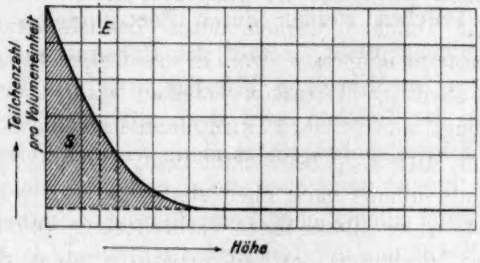


Fig. 1.

Die gestrichelt gezeichnete Ebene S ist, wie ersichtlich, ein Mass der Zahl der sedimentierten Teilchen. Durch Division dieser Grösse mit der Konzentration n_0 des nicht sedimentierten Sols wird die Fallstrecke der Teilchen während der Zeit τ, d. i. die Fallgeschwindigkeit, erhalten.

Die Zahl der Teilchen, die in der Zeit $= 1$ durch die Einheit einer Ebene senkrecht zur Fallrichtung, z. B. E, nach oben strömen, ist gleich dem Produkt aus dem Konzentrationsgefälle und dem Diffusionskoeffizienten und diejenigen, die sich unter ähnlichen Bedingungen nach unten bewegen, sind an der Zahl gleich dem Produkt aus der Konzentration in dieser Ebene n und der Fallgeschwindigkeit. Die Zunahme der Zahl der unter der Ebene E sedimentierten Teilchen kann also folgendermassen ausgedrückt werden:

$$\frac{\partial \int_0^h n\,dh}{\partial t} = D\frac{\partial n}{\partial h} + \gamma n,$$

oder durch Derivation nach h:

$$D\frac{\partial^2 n}{\partial h^2} + \gamma\frac{\partial n}{\partial h} = \frac{\partial n}{\partial t}.$$

Es würde zu weit führen, auf diesem komplizierten Ausdruck eine Ermittlung von S zu begründen, weshalb diese Grösse nur graphisch bestimmt worden ist.

Diese Methode ist leider nicht sehr genau. Es ist unmöglich, einen vollständigen Parallelismus der Küvettenwände zu erreichen, und ein Anhaften der Teilchen am Pizeinboden ist natürlich nicht ausgeschlossen.

Jene Fehlerquelle ist von zufälliger Art, diese ist aber systematisch und bewirkt eine scheinbare Verminderung der Fallgeschwindigkeit, je beträchtlicher, je schwerer die Teilchen sind.

Sehr genau wird aber die Fallgeschwindigkeit in folgender Weise bestimmt. Die Teilchen werden durch Zentrifugieren am Boden des Präparats zusammengepresst, worauf das Präparat mit dem Küvettenboden nach oben im Mikroskop befestigt wird. Die Verschiebung der gesamten Menge der Teilchen wird dann mit einem Okularmikrometer gemessen. Im Mikroskop beobachtet man, wie der Teilchenhaufen von der Pizeinkante hinaus nach oben steigt und sich wie ein Band leuchtender Punkte unter allmählicher Verbreiterung weiterbewegt. Der Verschiebung des Maximums der Teilchenkonzentration, dessen Lagebestimmung während der ersten Stunde keine Schwierigkeit bereitet, entspricht, wie ersichtlich, die Fallgeschwindigkeit.

Diese Methode wird natürlich mit grösstem Erfolg für Sole mit schwerern Teilchen angewendet.

A. Bestimmungen an einem Selenhydrosol.

100 ccm einer Lösung, die $1 . 10^{-3}$ Mol/Liter seleniger Säure enthielt, wurde mit 1 ccm Hydrazinhydrat (50%) versetzt und auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erwärmt[1]). Das erhaltene Kolloid wurde mit sehr reinem Wasser auf $^1/_{10}$ verdünnt und einer Untersuchung nach obenbeschriebener Methode unterworfen.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt und in den Figuren graphisch veranschaulicht worden. Die Kurven sind mit den ihnen entsprechenden Tabellennummern bezeichnet. Die

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 1. $T = 289°$, $h = 50\,\mu$.		Tabelle 2. $T = 292°$, $h = 50\,\mu$.		Tabelle 3. $T = 292°$, $h = 50\,\mu$.		Tabelle 4. $T = 292°$, $h = 50\,\mu$.	
n_s	$\log_{10} n_s$	n_s	$\log_{10} n_s$	n_s	$\log_{10} n_s$	n_s	$\log_{10} n_s$
696	2·843	746	2·873	754	2·877	773	2·888
503	2·701	576	2·760	580	2·763	576	2·760
358	2·554	424	2·627	411	2·613	444	2·647
243	2·386	324	2·511	335	2·525	344	2·536
186	2·270	204	2·310	225	2·353	204	2·310
134	2·127	161	2·207	152	2·182	165	2·217
102	2·007	108	2·034	119	2·074	101	2·004
73	1·861	85	1·932	89	1·948	83	1·917

[1]) A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chemie 32, 106 (1902).

Teilchenzahlen sind auf ein Volumen bezogen, das einer der mittelgrossen Blenden entspricht. Die den Teilchenzahlen n_3 und n_5 (ν_3 und ν_5) entsprechenden Volumina sind auf etwa 30000, bzw. 50000 μ^3 berechnet α, β und γ sind den Ergebnissen graphisch entnommen.

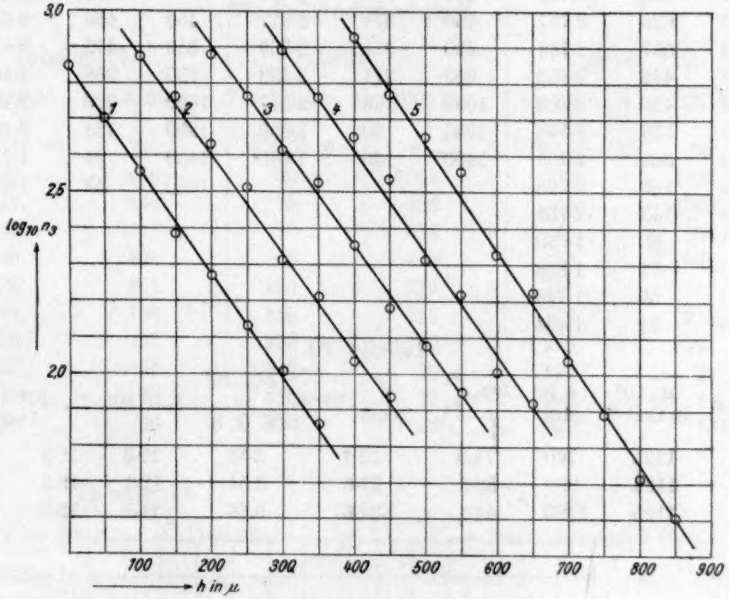


Fig. 2.

Tabelle 5.

$T = 292°$, $h = 50\ \mu$.

n_3	$\log_{10} n_3$
839	2·924
580	2·763
446	2·649
360	2·556
210	2·322
168	2·225
108	2·034
78	1·890
51	1·710
40	1·604

Tabelle 6.

Versuchsreihe	T	$\frac{\alpha}{2·303}$	$p \cdot 10^{12}$ g
1	289	28·2	2·58
2	292	27·4	2·54
3	292	27·6	2·56
4	292	28·4	2·63
5	292	29·2	2·71

$p_{med.} = 2·60 \cdot 10^{-12}$ g

$d = 115·6\ \mu\mu$.

Für die Berechnung vom relativen Gewicht p eines Teilchens ist $N = 60·6 \cdot 10^{22}$ gesetzt. Das spezifische Gewicht des Selens = 4·27.

Die Diffusion.

Tabelle 7.

$T = 288{\cdot}5°$. $\tau = 760$ Min.

x in μ	ν_3	$\log_{10} \nu_3$
50	646	2·810
150	630	2·799
250	626	2·797
350	557	2·746
450	449	2·652
550	422	2·625
650	353	2·548
750	309	2·489
850	169	2·228
950	143	2·155
1050	95	1·980
1150	72	1·858
1250	55	1·744
1350	31	1·494

Tabelle 8.

$T = 288{\cdot}5°$. $\tau = 990$ Min.

x in μ	ν_3	$\log_{10} \nu_3$
50	595	2·775
250	568	2·755
450	476	2·677
650	371	2·569
850	271	2·433
1050	165	2·217
1250	90	1·956
1450	45	1·649

Tabelle 9.

$T = 288{\cdot}5$. $\tau = 1320$ Min.

x in μ	ν_3	$\log_{10} \nu_3$
50	580	2·763
250	495	2·695
450	456	2·659
650	415	2·618
850	289	2·460
1050	200	2·310
1250	134	2·127
1450	94	1·975
1650	42	1·627

Tabelle 10.

Versuchsreihe	$\mu \cdot 10^5$ in C. G. S.	τ in Min.	$\log_{10} \frac{\nu_1}{\nu_2} : (x_2^2 - x_1^2)$	$\frac{\beta}{2{\cdot}303} \cdot 10^{-5}$	$D_{18} \cdot 10^5$ in C. G. S.	$f_{beob.} \cdot 10^7$	$f_{ber.} \cdot 10^7$	$\frac{f_{beob.}}{f_{ber.}}$
7	1125	760	74·0	33·7	3·53	12·3	12·3	1·00
8	1125	990	53·3	33·6	3·54	12·1	12·3	0·99
9	1125	1320	41·1	32·6	3·66	11·8	12·3	0·96

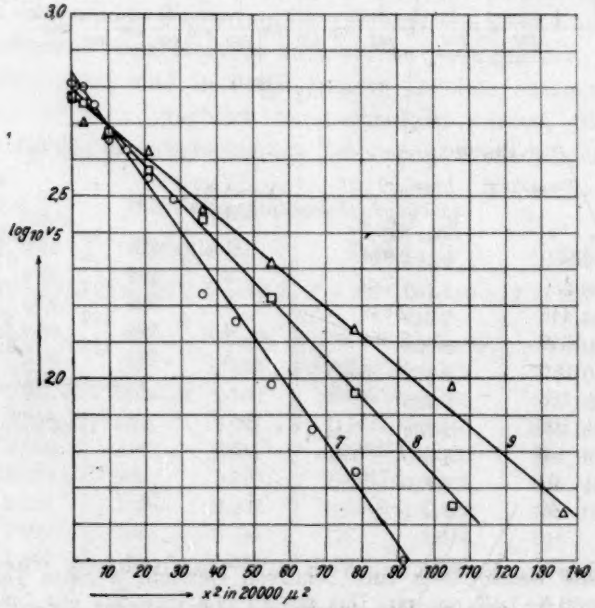


Fig. 3.

In den Tabellen bezeichnet $f_{beob.}$ den beobachteten Reibungswiderstand, $f_{ber.}$ den nach dem Stokesschen Gesetz berechneten. Für den Teilchendurchmesser ist im letzteren Fall der aus der Verteilung der bis zum Gleichgewicht sedimentierten Teilchen ermittelte Wert benutzt worden.

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 11.

$T = 288{\cdot}5°$. $t = 810$ Min.

Höhe in μ	n_5
20	836
45	648
70	512
95	404
120	261
170	196
220	137
270	95
370	80
470	80

Tabelle 12.

$T = 288{\cdot}5°$. $t = 1000$ Min.

Höhe in μ	n_5
20	1066
45	688
70	532
95	488
120	278
170	211
220	130
270	96
370	79
470	79

Tabelle 13.

$T = 290°$. $t = 1110$ Min.

Höhe in μ	n_5
20	1338
45	1080
70	804
95	536
120	312
170	253
220	171
320	92
420	79
520	76

Tabelle 14.

$T = 288{\cdot}5$. $t = 1140$ Min.

Höhe in μ	n_5
30	1108
55	857
80	736
105	524
155	258
205	144
255	127
305	80
405	77
505	77

Tabelle 15.

$T = 290°$. $t = 1400$ Min.

Höhe in μ	n_5
35	1422
60	983
85	768
110	592
160	296
210	174
310	87
410	75
510	81
610	79

Tabelle 16.

Versuchsreihe	t in Min.	$\mu \cdot 10^5$ in C. G. S.	$S \cdot 10^{-2}$	$\frac{S}{n_0}$	$\gamma \cdot 10^6$	$f_{beob.} \cdot 10^7$	$f_{ber.} \cdot 10^7$	$\frac{f_{beob}}{f_{ber.}}$
11	810	1125	735	936	1·93	13·4	12·3	1·10
12	1000	1125	924	1177	1·94	13·4	12·3	1·09
13	1140	1125	1160	1478	2·16	12·0	12·3	0·98
14	1110	1082	1220	1554	2·33	11·1	11·8	0·94
15	1400	1082	1514	1929	2·30	11·1	11·8	0·96

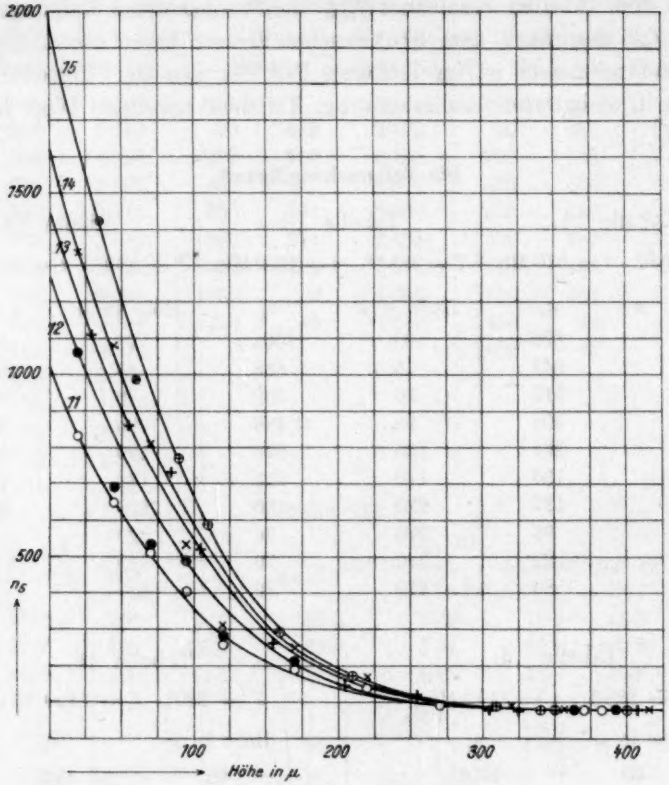


Fig. 4.

B. Beobachtungen an vier Goldhydrosolen.

Die Konzentrationen der zur Herstellung der Sole verwendeten Lösungen waren[1]):

$HAuCl_4$ 1.10^{-3} Mol/Liter.
K_2CO_3 1.10^{-1} Mol/Liter.
H_2O_2 30%iger Perhydrol (Merck).

Die Keimhydrosole wurden nach folgender Tabelle angefertigt:

Au_P:	10·0 ccm	$HAuCl_4$	mit einigen Tropfen ätherischer Phosphorlösung bei Zimmertemperatur reduziert.
	0·5 „	K_2CO_3	
	89·5 „	H_2O	

[1]) Doerinckel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 344 (1909).

K_A: 3·0 ccm $HAuCl_4$
5·0 „ Au_A
27·0 „ H_2O
} mit zwei Tropfen H_2O_2 bei Zimmmertemperatur reduziert.

K_B: 3·0 ccm $HAuCl_4$
5·0 „ K_A
27·0 „ H_2O
} do.

K_C: 5·0 ccm $HAuCl_4$
2·5 „ K_B
20·0 „ H_2O
} do.

Goldhydrosol I.

9·5 ccm $HAuCl_4$
10·0 „ K_C
70·0 „ H_2O
} mit zwei Tropfen H_2O_2 bei Zimmertemperatur reduziert.

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 17.

$T = 291{\cdot}6°$. $h = 50\ \mu$.

n_3	$\log_{10} n_3$
599	2·778
437	2·641
337	2·528
209	2·320
156	2·193
114	2·058
92	1·962
58	1·764

Tabelle 18.

$T = 292{\cdot}0°$. $h = 50\ \mu$.

n_3	$\log_{10} n_3$
812	2·910
607	2·783
420	2·623
331	2·519
203	2·308
165	2·217
113	2·052
81	1·909
55	1·739
45	1·651

Tabelle 19.

$T = 291{\cdot}9°$. $h = 50\ \mu$.

n_3	$\log_{10} n_3$
727	2·861
506	2·705
386	2·587
306	2·486
193	2·286
152	2·182
104	2·018
71	1·851
48	1·679

Tabelle 20.

Versuchsreihe	T	$\frac{x}{2{\cdot}303}$	$p \cdot 10^{12}$ g
17	291·6	28·6	2·64
18	292·0	29·0	2·68
19	291·9	28·0	2·57

$p_{\text{med.}} = 2{\cdot}68 \cdot 10^{-12}$ g

$d = 65{\cdot}5\ \mu\mu$

Das spezifische Gewicht des Goldes = 19·6.

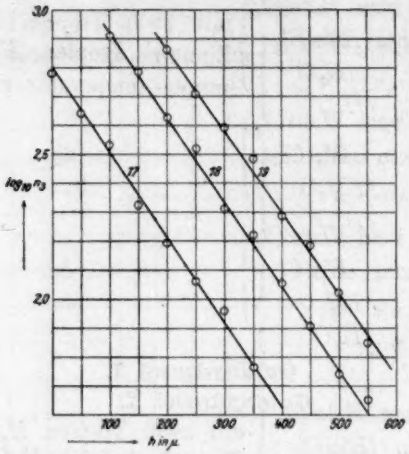


Fig. 5.

Die Diffusion.

Tabelle 21.

$T = 291{\cdot}9$. $\tau = 200$ Min.

x in μ	ν_5	$\log_{10} \nu_5$
50	1136	3·055
250	1003	3·001
450	652	2·814
650	288	2·460
850	93	1·980

Tabelle 22.

$T = 291{\cdot}0$. $\tau = 1585$ Min.

x in μ	ν_5	$\log_{10} \nu_5$
50	303	2·481
450	263	2·420
850	207	2·317
1250	141	2·149
1650	99	1·998
2050	56	1·750

Tabelle 23.

$T = 291{\cdot}0°$. $\tau = 1905$ Min.

x in μ	ν_5	$\log_{10} \nu_5$
50	288	2·460
450	260	2·415
850	234	2·370
1250	174	2·241
1650	110	2·042
2050	53	1·725

Tabelle 24.

Versuchsreihe	τ in Min.	$\mu \cdot 10^5$ in C. G. S.	$\frac{\log_{10} \frac{\nu_1}{\nu_2}}{x_2^2 - x_1^2}$	$\frac{\beta}{2{\cdot}303} \cdot 10^{-5}$	$D_{18} \cdot 10^5$ in C. G. S.	$f_{beob.} \cdot 10^7$	$f_{ber.} \cdot 10^7$	$\frac{f_{beob.}}{f_{ber.}}$
21	200	1032	154·2	18·50	5·74	6·83	6·33	1·08
22	1585	1055	19·4	18·45	5·89	6·79	6·47	1·05
23	1905	1055	16·3	18·60	5·84	6·85	6·47	1·06

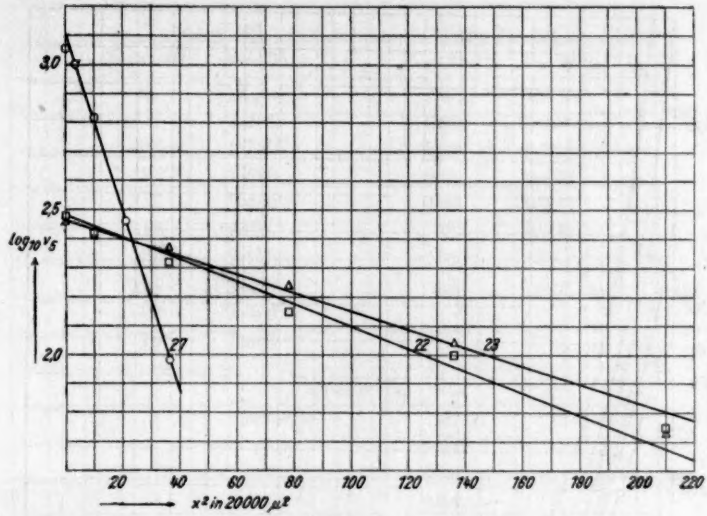


Fig. 6.

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 25.

$T = 292{\cdot}9°$. $t = 1460$ Min.

Höhe in μ	n_5
25	808
50	644
75	492
100	288
150	202
200	137
250	92
350	74
450	60
550	49
650	30
750	26
850	26
950	27

Tabelle 26.

$T = 292{\cdot}9°$. $t = 1760$ Min.

Höhe in μ	n_5
25	982
50	764
75	596
100	373
150	243
250	148
350	85
450	58
750	25
850	27
950	27
1050	25

Tabelle 27.

$T = 292{\cdot}5°$. $t = 2810$ Min.

Höhe in μ	n_5
25	1500
50	1115
75	840
100	600
150	386
200	288
300	153
400	74
600	54
800	27
900	27

Tabelle 28.

Versuchsreihe	t in Min.	$\mu \cdot 10^5$ in C.G.S.	$S \cdot 10^{-2}$	$\frac{S}{n_0}$	$\gamma \cdot 10^6$	$f_{beob.} \cdot 10^7$	$f_{ber.} \cdot 10^7$	$\frac{f_{beob.}}{f_{ber.}}$
25	1460	1007	994	3670	4·20	6·27	6·21	1·01
26	1760	1007	1210	4480	4·17	6·31	6·21	1·02
27	2810	1016	1797	6655	3·95	6·66	6·28	1·06

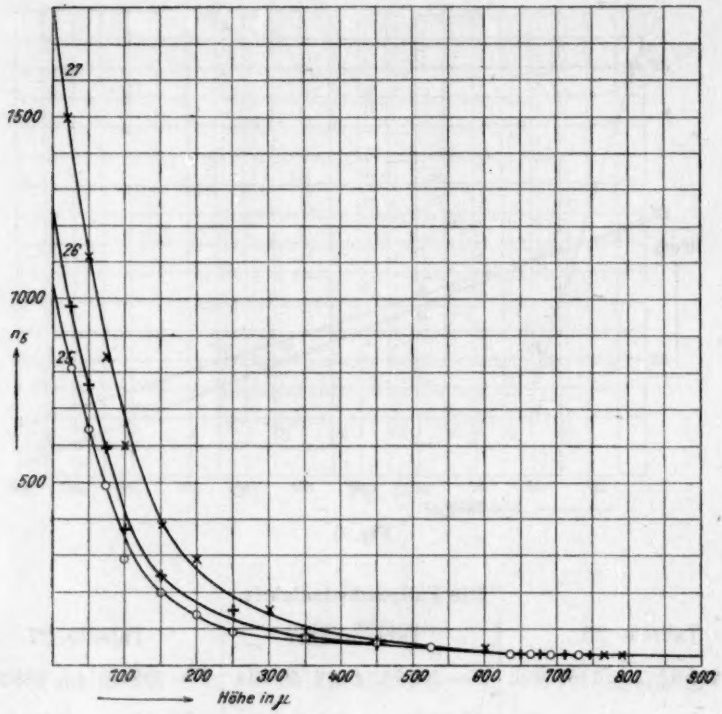


Fig. 7.

Goldhydrosol II.

40·0 ccm $HAuCl_4$
10·0 „ K_c
40.0 „ H_2O
} wie Goldhydrosol I reduziert.

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 29.

$T = 290°$. $h = 25\mu$.

n_s	$\log_{10} n_s$
665	2·823
491	2·691
388	2·589
290	2·464
180	2·255
129	2·111
84	1·926
57	1·757
45	1·653
34	1·529

Tabelle 30.

$T = 290°$. $h = 25\mu$.

n_s	$\log_{10} n_s$
646	2·810
507	2·705
352	2·547
275	2·439
208	2·318
140	2·146
98	1·992
66	1·820
54	1·733
38	1·584

Tabelle 31.

$T = 290°$. $h = 25\mu$.

n_s	$\log_{10} n_s$
742	2·871
580	2·763
468	2·671
315	2·499
236	2·373
166	2·220
133	2·124
114	2·060
77	1·887
51	1·708

Tabelle 32.

$T = 290°$. $h = 25\,\mu$.

n_3	$\log_{10} n_3$
777	2·891
537	2·730
426	2·630
313	2·450
212	2·326
143	2·155
121	2·083
88	1·946
70	1·848

Tabelle 33.

$T = 290°$. $h = 50\,\mu$.

n_3	$\log_{10} n_3$
920	2·964
522	2·718
295	2·470
166	2·220
85	1·929
56	1·749
34	1·535

Tabelle 34.

Versuchsreihe	$\frac{\alpha}{2{\cdot}303}$
29	58·0
30	54·8
31	52·8
32	52·8
33	48·8

$\alpha_{med} = 2.303 \,.\, 53{\cdot}4.$

$p = 4{\cdot}89 \,.\, 10^{-12}$ g.

$d = 80{\cdot}0\,\mu\mu$.

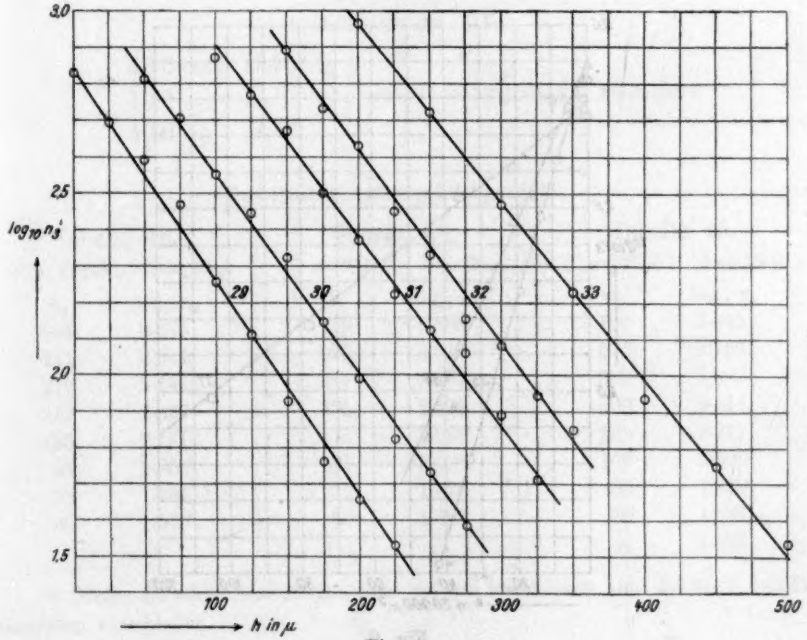


Fig. 8.

Die Diffusion.

Tabelle 35.

$T = 290{\cdot}0°$. $\tau = 240$ Min.

x in μ	ν_2	$\log_{10} \nu_2$
20	696	2·843
120	619	2·791
220	568	2·755
320	595	2·774
420	426	2·630
520	297	2·473
620	185	2·267
720	103	2·013
820	65	1·812
920	33	1·524

Tabelle 36.

$T = 290{\cdot}7°$. $\tau = 355$ Min.

x in μ	ν_2	$\log_{10} \nu_2$
50	773	2·888
150	700	2·845
250	588	2·769
350	584	2·766
450	497	2·696
550	337	2·528
650	289	2·460
750	195	2·290
850	132	2·121
950	75	1·874

Tabelle 37.

$T = 290{\cdot}5°$. $\tau = 1050$ Min.

x in μ	ν_2	$\log_{10} \nu_2$
50	565	2·752
250	588	2·769
450	615	2·789
650	411	2·613
850	337	2·528
1050	257	2·411
1250	153	2·185
1450	97	1·985

Tabelle 38.

Versuchs-reihe	$\mu \cdot 10^5$ in C. G. S.	τ in Min.	$\log_{10} \frac{\nu_1}{\nu_2} : (x_2^2 - x_1^2)$	$\frac{\beta}{2{\cdot}303} \cdot 10^{-5}$	$D_{18} \cdot 10^5$ in C. G. S.	$f_{\text{beob.}} \cdot 10^7$	$f_{\text{ber.}} \cdot 10^7$	$\frac{f_{\text{beob.}}}{f_{\text{ber.}}}$
35	1082	240	163·0	23·5	4·74	8·6	8·2	1·06
36	1063	355	111·1	23·7	4·62	8·7	8·3	1·05
37	1068	1050	38·1	24·0	4·58	8·8	8·3	1·07

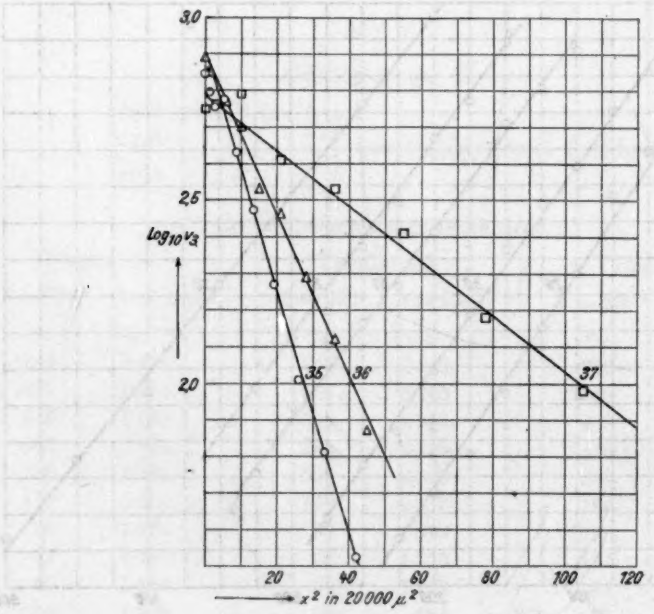


Fig. 9.

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 39.

$T = 286{\cdot}7°$. $t = 180$ Min.

Höhe in μ	n_5
15	780
40	484
65	262
90	202
115	161
140	169
190	126
240	78
290	79
340	75

Tabelle 40.

$T = 285{\cdot}8°$. $t = 300$ Min.

Höhe in μ	n_5
10	1309
22·5	1092
35	854
60	488
85	193
110	158
160	128
210	87
260	81
310	74
360	75
410	75

Tabelle 41.

$T = 285{\cdot}8°$. $t = 405$ Min.

Höhe in μ	n_5
10	1701
35	1183
60	742
85	452
110	193
135	142
185	109
285	78
310	84
410	75
510	74
610	77

Tabelle 42.

Versuchsreihe	t in Min.	$\mu.10^5$ in C.G.S.	$S.10^{-2}$	$\frac{S}{n_0}$	$\gamma.10^6$	$f_{beob.}.10^7$	$f_{ber.}.10^7$	$\frac{f_{beob.}}{f_{ber.}}$
39	180	1183	421	547	5·56	8·8	8·9	0·99
40	300	1213	691	898	4·99	9·8	9·2	1·07
41	405	1213	950	1234	5·08	9·6	9·2	1·05

Goldhydrosol III.

40·0 ccm $HAuCl_4$
10·0 „ K_c[1])
40·0 „ H_2O
} wie Goldhydrosol I reduziert.

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 43.

$T = 289{\cdot}8°$. $h = 20\mu$.

n_3	$\log_{10} n_3$
684	2·835
441	2·644
279	2·446
212	2·327
135	2·131
81	1·908
59	1·767
35	1·546

Tabelle 44.

$T = 290{\cdot}9°$. $h = 20\mu$.

n_3	$\log_{10} n_3$
773	2·888
626	2·797
387	2·587
295	2·470
175	2·243
121	2·083
75	1·876
50	1·697

Tabelle 45.

$T = 290{\cdot}5°$. $h = 20\mu$.

n_3	$\log_{10} n_3$
700	2·845
572	2·758
382	2·582
260	2·414
165	2·217
100	2·000
83	1·920
50	1·697
34	1·535

[1]) Dieses Keimhydrosol ist von dem bei der Herstellung von *Au*-Sol I und II benutzten verschieden.

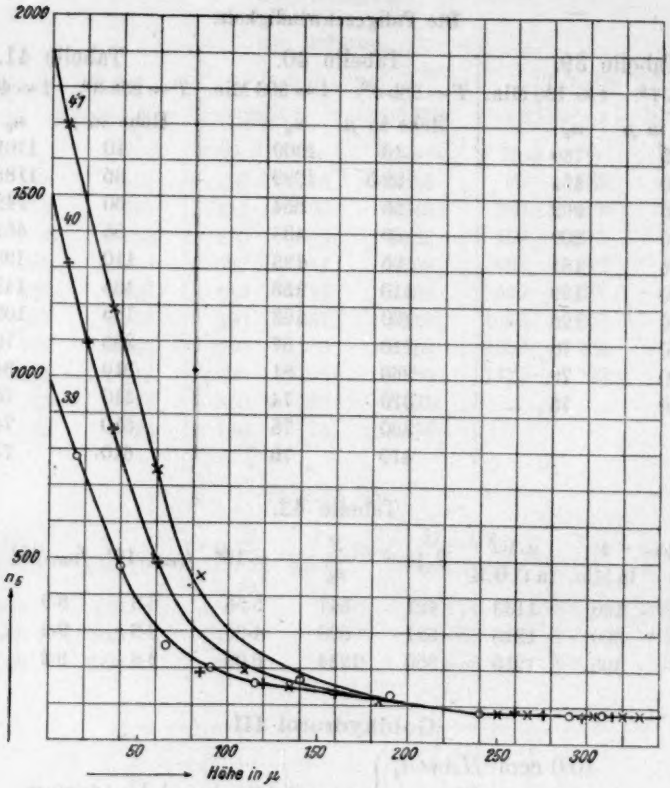

2000
1500
1000
500
n_s
47
40
39
50
100
150
200
250
300
Höhe in μ

Fig. 10.

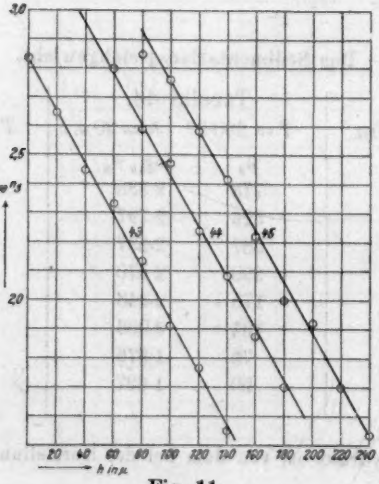

3,0
2,5
2,0
$\log_{10} n_s$
43
44
45
20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240
h in μ

Fig. 11.

Tabelle 46.

Versuchsreihe	T	$\frac{a}{2 \cdot 303}$	$p \cdot 10^{12}$ g
43	289·8	91·5	8·37
44	290·9	88·5	8·12
45	290·5	88·0	8·06

$p_{\text{med.}} = 8{\cdot}18 \cdot 10^{-12}$ g.

$d = 95{\cdot}0\ \mu\mu$.

Die Diffusion.

Tabelle 47.

$T = 290{\cdot}0°$. $\tau = 870$ Min.

x in μ	v_s	$\log_{10} v_s$
50	888	2·928
250	724	2·860
450	580	2·763
650	388	2·588
850	222	2·346
1050	155	2·190
1250	95	1·977
1450	47	1·670

Tabelle 48.

$T = 290{\cdot}0°$. $\tau = 1025$ Min.

x in μ	v_s	$\log_{10} v_s$
50	230	2·363
250	225	2·353
450	192	2·283
650	147	2·167
850	111	2·045
1050	75	1·874

Tabelle 49.

$T = 290{\cdot}5°$. $\tau = 1240$ Min.

x in μ	v_s	$\log_{10} v_s$
50	516	2·712
250	448	2·651
450	420	2·623
650	333	2·523
850	251	2·329
1050	191	2·281
1250	121	2·083
1450	72	1·860

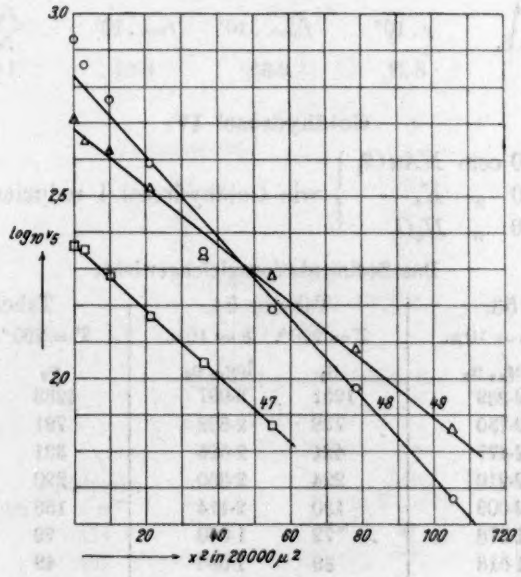


Fig. 12.

Tabelle 50.

Versuchs-reihe	$\mu . 10^5$ in C. G. S.	τ in Min.	$\log_{10}\frac{\nu_1}{\nu_2} : (x_2^2 - x_1^2)$	$\frac{\beta}{2 \cdot 303} \cdot 10^{-5}$	$D_{18} \cdot 10^8$ in C. G. S.	$f_{beob.} \cdot 10^7$	$f_{ber.} \cdot 10^7$	$\frac{f_{beob.}}{f_{ber.}}$
47	1082	870	55·5	29·0	3·84	10·6	9·7	1·10
48	1082	1025	44·9	27·6	4·03	10·1	9·7	1·05
49	1069	1240	39·5	29·4	3·74	10·8	9·6	1·12

Die Fallgeschwindigkeit.

Die Fallgeschwindigkeit wurde nach der Methode der direkten Beobachtung bestimmt.

Tabelle 51.

$T = 289·4°$.

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma . 10^6$ cm/sek.	Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma . 10^6$ cm/sek.
90	440	8·15	80	395	8·23
105	502	7·95	20	99	8·25
120	608	8·45	30	144	8·00
135	654	8·07	40	198	8·25
150	730	8·11	50	258	8·60
40	190	7·92	60	304	8·44
50	258	8·60	70	355	8·48
60	312	8·67	80	380	7·92
70	365	8·58			

Tabelle 52.

$\mu . 10^5$ in C. G. S.	$\gamma . 10^6$	$f_{beob.} \cdot 10^7$	$f_{ber.} \cdot 10^7$	$\frac{f_{beob.}}{f_{ber.}}$
1099	8·27	9·91	9·84	1·01

Goldhydrosol IV.

60·0 ccm $HAuCl_4$
5·0 „ K_c
25·0 „ H_2O
} wie Goldhydrosol I reduziert

Das Sedimentationsgleichgewicht.

Tabelle 53.

$T = 290°$. $h = 10\mu$.

n_5	$\log_{10} n_5$
976	2·989
537	2·730
300	2·477
162	2·210
102	2·009
60	1·778
33	1·518
22	1·342

Tabelle 54.

$T = 290°$. $h = 10\mu$.

n_5	$\log_{10} n_5$
1251	3·097
728	2·862
421	2·625
224	2·350
130	2·114
72	1·860
39	1·588
26	1·412

Tabelle 55.

$T = 290°$. $h = 10\mu$.

n_5	$\log_{10} n_5$
1283	3·108
791	2·898
391	2·592
220	2·343
138	2·140
79	1·900
49	1·688
28	1·441

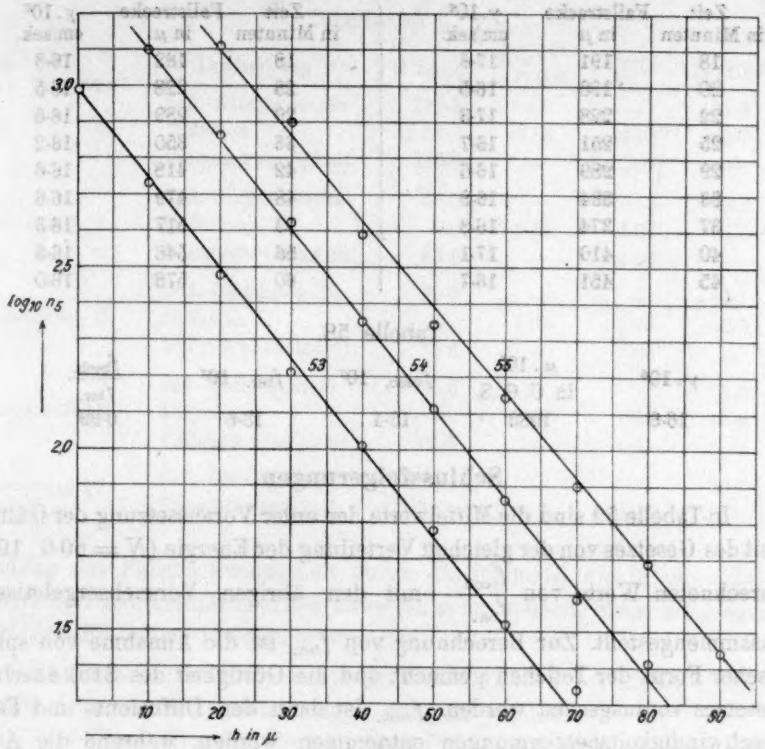


Fig. 13.

Tabelle 56.

$T = 290{\cdot}0°$.

Versuchsreihe	$\frac{\alpha}{2{\cdot}303}$
53	240·7
54	247·2
55	239·1

$\alpha_{med.} = 2{\cdot}303 \,.\, 242{\cdot}3.$

$p = 22{\cdot}56 \,.\, 10^{-12}$ g.

$d = 133{\cdot}1\,\mu\mu$.

Die Fallgeschwindigkeit.

Tabelle 57.

$T = 290{\cdot}0°$.

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma.10^6$ cm/sek.	Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma.10^6$ cm/sek.
12	114	15·8	51	517	16·9
15	152	16·9	8	81	16·9

Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma . 10^6$ cm/sek.	Zeit in Minuten	Fallstrecke in μ	$\gamma . 10^6$ cm/sek.
18	191	17·6	18	182	16·8
20	198	16·5	23	228	16·5
22	228	17·3	29	289	16·6
25	251	16·7	36	350	16·2
29	289	16·6	42	418	16·6
33	334	16·9	48	479	16·6
37	374	16·8	53	517	16·3
40	410	17·1	56	546	16·3
45	451	16·7	60	578	16·0

Tabelle 58.

$\gamma . 10^6$	$\mu . 10^5$ in C. G. S.	$f_{beob.} . 10^7$	$f_{ber.} . 10^7$	$\frac{f_{beob.}}{f_{ber.}}$
16·6	1082	13·4	13·6	0·99

Schlussfolgerungen.

In Tabelle 59 sind die Mittelwerte der unter Voraussetzung der Gültigkeit des Gesetzes von der gleichen Verteilung der Energie ($N = 60{\cdot}6 . 10^{22}$) berechneten Werte von $\frac{f_{beob.}}{f_{ber.}}$ mit den übrigen Versuchsergebnissen zusammengestellt. Zur Berechnung von $f_{ber.}$ ist die Annahme von sphärischer Form der Teilchen gemacht und die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes vorausgesetzt worden. $f_{beob.}$ ist dann den Diffusions- und Fallgeschwindigkeitsbestimmungen entnommen worden, während die Auskunft über die Teilchendimensionen aus der Teilchenverteilung beim Sedimentationsgleichgewicht erhalten wurde. Umgekehrt kann man auch aus der bestimmten Fallgeschwindigkeit die Teilchendimensionen mit Hilfe des Stokesschen Gesetzes berechnen und damit aus dem Sedimentationsgleichgewicht und aus der Diffusion den Betrag der translatorischen kinetischen Energie eines Teilchens bestimmen. In der Weise sind die in der Tabelle enthaltenen Werte der Avogadroschen Konstante N ermittelt worden.

Aus der Tabelle 59 ersieht man, dass der Reibungswiderstand sich im Durchschnitt als grösser als der aus dem Stokesschen Gesetz berechnete herausgestellt hat. Bedenkt man jedoch, dass die Diffusion unter horizontaler Aufstellung der Präparate bestimmt worden ist, in welchem Fall die Teilchen durch ihre Schwere gegen die untere Glaswand gebracht worden sind, muss man eine Vergrösserung des Reibungswiderstands als sehr plausibel betrachten. Diese Vergrösserung muss natürlich, wie aus der Tabelle hervorgeht, mit der Schwere der Teilchen wachsen. Wie oben erwähnt, lassen sich auch bei der Be-

Tabelle 59.

Sol	Erscheinung	d in $\mu\mu$	$D_{18}\,10^6$ in C.G.S.	$\frac{f_{beob.}}{f_{ber.}}$	$N \cdot 10^{-22}$
Selen	Sed.-Gleichgewicht	115·6	—	—	61·6
	Diffusion	—	3·58	0·98	59·7
	Fallgeschwindigkeit	115·0	—	1·01	—
Goldhydrosol I	Sed.-Gleichgewicht	65·5	—	—	63·2
	Diffusion	—	5·82	1·06	64·6
	Fallgeschwindigkeit	64·6	—	1·03	—
Goldhydrosol II	Sed.-Gleichgewicht	80·0	—	—	64·1
	Diffusion	—	4·65	1·06	65·2
	Fallgeschwindigkeit	78·5	—	1·04	—
Goldhydrosol III	Sed.-Gleichgewicht	95·0	—	—	61·5
	Diffusion	—	3·87	1·09	66·6
	Fallgeschwindigkeit	94·5	—	1·01	—
Goldhydrosol IV	Sed.-Gleichgewicht	133·1	—	—	59·7
	Fallgeschwindigkeit	133·8	—	0·99	—

stimmung der Fallgeschwindigkeit durch die Methode, die in einer bekannten Zeit sedimentierten Teile eines Soles zu messen, etwas zu grosse Werte des Reibungswiderstands erwarten.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände können aus dieser Untersuchung folgende Schlussfolgerungen gezogen werden.

1. Die Einsteinschen Formeln sind für die Brownsche Bewegung der Teilchen in den untersuchten Solen genau gültig.

2. Der durchschnittliche Wert der kinetischen Energie eines Teilchens in kolloiden Gold- und Selenlösungen ist von seiner Masse ganz unabhängig und denjenigen eines Moleküls gleich.

3. Das Stokessche Gesetz ist für die Teilchen innerhalb der Versuchsfehler, die auf etwa 5% geschätzt werden können, gültig.

4. Der aus den zuverlässigsten Ergebnissen, d. i. aus den durch Ermittlung der Fallgeschwindigkeit und des Sedimentationsgleichgewichts der Teilchen im Goldhydrosol III und IV erhaltenen, berechnete Wert der Avogadroschen Konstante ist $(60{\cdot}6 \pm 2{\cdot}0)\,10^{22}$ und weist eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem Millikanschen Wert $(60{\cdot}6 \pm 0{\cdot}1)\,10^{22}$ auf.

Zusammenfassung.

Nach einer der Perrinschen sehr ähnlichen Methode wurde die Teilchenverteilung einiger bis zum Gleichgewicht sedimentierten Gold- und Selenhydrosole festgestellt.

Durch Zentrifugieren wurden die Teilchen an der geradlinigen Begrenzung einer mikroskopischen Kammer orientiert und dann die durch Diffusion bewirkte Verteilung derselben nach einer Zeit τ bestimmt. Für diese Verteilung wurde folgende Formel aufgestellt:

$$\tau \frac{\log \frac{v_1}{v_2}}{x_2^2 - x_1^2} = \frac{Nf}{4RT},$$

wo v_1 und v_2 die Teilchenkonzentrationen in den Abständen x_1 und x_2 der geradlinigen Kante sind, und N die Avogadrosche Konstante, f den Reibungswiderstand, R die Konstante der Gase und T die Temperatur bedeuten.

Die Fallgeschwindigkeit wurde nach zwei verschiedenen Methoden ermittelt; teils durch Feststellung der in einer vertikalgestellten möglichst planparallelen Küvette in einer gewissen Zeit sedimentierten Zahl der Teilchen, die einem Teilchenkonzentration-Höhendiagramm graphisch entnommen wurde, teils durch direkte Beobachtung der Verschiebung einer wie bei der Diffusion durch Zentrifugieren zusammengepressten Menge von Teilchen in einem mikroskopischen Präparat.

Die Untersuchungen wurden an einem Selenhydrosol und an vier Goldhydrosolen — die letzteren nach der Zsigmondyschen Keimmethode hergestellt — ausgeführt.

Aus den Versuchsergebnissen konnten folgende Sätze gefolgert werden:

1. Die Einsteinschen Formeln erwiesen sich für die Brownsche Bewegung der Teilchen in den untersuchten Solen als streng gültig.

2. Der durchschnittliche Wert der kinetischen Energie eines Teilchens schien von seiner Masse ganz unabhängig zu sein.

3. Das Stokessche Gesetz stellte sich innerhalb der Versuchsfehler, die auf etwa 5% geschätzt werden können, als gültig heraus.

4. Der aus den zuverlässigsten Werten ermittelte Wert der Avogadroschen Konstante betrug $(60{\cdot}6 \pm 2{\cdot}0)\,10^{22}$ in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem Millikanschen Wert $(60{\cdot}6 \pm 0{\cdot}1)\,10^{22}$.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium, Juni 1914.

Der Einfluss von Elektrolyten auf die Potentialdifferenz an der Öl-Wassergrenzfläche einer Ölemulsion und an einer Glas-Wassergrenzfläche.

Von

Frank Powis[1]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 4. 14.)

Einleitung.

Der Einfluss von Elektrolyten auf die Kataphorese von Kolloiden und Suspensionen ist von einer Anzahl von Beobachtern untersucht worden, hauptsächlich in der Absicht, die Bedingungen, die die Beständigkeit oder Unbeständigkeit bestimmen, aufzufinden. Eine eng verwandte Frage ist der hauptsächlich von Perrin[2]) und Elissafoff[3]) untersuchte Einfluss von Elektrolyten auf die Elektroendosmose.

Ellis[4]) prüfte den Einfluss einiger Elektrolyte auf die Potentialdifferenz an der Oberfläche der Teilchen in einer Öl-Wasseremulsion. Die vorliegende Abhandlung enhält die Resultate einer eingehenden Untersuchung hierüber, und zwar sind vier Elektrolyte, jeder mit einem Kation von anderer Wertigkeit, benutzt worden. Die angestellten Messungen gestatten auch die Berechnung der Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zwischen dem Glas und den verschiedenen Elektrolytlösungen, und da diese Frage an sich von Wichtigkeit ist, sind diese Resultate ebenfalls angegeben.

Die Herstellung der verwendeten Lösungen erfolgte durch zweitägiges Schütteln einiger Tropfen desselben besonders reinen Zylinderöls (Fettsäuren, als Ölsäure betrachtet weniger als 0·03%), das Ellis benutzt hatte, mit Wasser von einer Leitfähigkeit von ungefähr $1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ reziproken Ohm bei 18° in einem Jenaer Kolben. Auf einen Liter Wasser kamen ungefähr 15 Tropfen Öl. Es wurde dann ein

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.
[2]) Journ. Chim. Phys. **2**, 601 (1904).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 385 (1912).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 321 (1911) und **80**, 597 (1912).

Heber eingesetzt und der Kolben ungestört zwei Tage stehen gelassen. Darauf wurde die (dem Aussehen nach fast milchähnliche) Emulsion abgehebert, so dass die Oberschicht von „Sahne" fortfiel, und filtriert. Wie Ellis gefunden hatte, betrug der mittlere Durchmesser der Teilchen annähernd $2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ cm, und es fanden sich in einer frischen Emulsion sehr wenige mit einem Durchmesser von mehr als $3{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ oder weniger als $0{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ cm. Ellis gibt die spezifische Leitfähigkeit seiner Emulsion zu $18 \cdot 10^{-6}$ reziproken Ohm an. Die von mir hergestellten hatten eine viel geringere Leitfähigkeit; sie lag zwischen 3 und $4{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ reziproken Ohm. Eine solche Emulsion erfuhr im allgemeinen während des ersten Monats eine geringere Änderung, später veränderte sie sich schneller. Weitere Einzelheiten über diese Änderung werden in spätern Arbeiten mitgeteilt werden; alle folgenden Messungen sind mit einer verhältnismässig frischen Emulsion angestellt worden.

Methode.

Die zur Potentialbestimmung benutzte Methode war im wesentlichen die von Ellis verwendete. Nach Prüfung einiger Methoden, die zur Bestimmung der Kataphorese von Kolloiden und Suspensionen dienen, ersann Ellis den in Fig. 1 abgebildeten Apparat zum Gebrauch mit einer Ölemulsion, wenn die Menge vorhandener Elektrolyte nur gering ist. In der Figur bedeutet *A* ein ziemlich dickes Deckgläschen, *B* einen Mikroskopobjektträger, *C* Platindrähte, die als Elektroden dienen, und *D* Glasstäbchen, die das Deckglas stützen. Die Bewegung der einzelnen Ölteilchen während der Anlegung einer E. K. an die Elektroden wird mittels eines Mikroskops beobachtet.

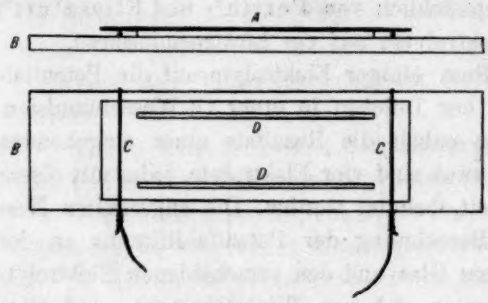


Fig. 1.

Wie andere, die die mikroskopische Methode zur Beobachtung der Kataphorese benutzt haben, fand Ellis, dass die Teilchen in der Nähe der Oberfläche des Deckgläschens entgegengesetzt wandern wie diejenigen in der Mitte zwischen dem Objektträger und dem Deckglas. Dies kommt, wie Quincke gezeigt hat, von einer Strömung des Wassers längs der Oberfläche des Glases entgegen der Richtung, in der sich die Teilchen zu bewegen bestreben, und mit grösserer Geschwindigkeit als diese.

Aber er zeigte, dass durch Beobachtung der Geschwindigkeit der Bewegung der Ölteilchen in der Mitte zwischen dem Objektträger und dem Deckglas ($= V_c$), und auch unmittelbar unter dem Deckglas ($= V_s$) die wahre Geschwindigkeit (V) der Ölteilchen gegen unbewegtes Wasser durch die Formel

$$V = \frac{V_c + 0{\cdot}565\ V_s}{1{\cdot}565}$$

erhalten werden konnte, wobei die Bewegung gegen die Anode als positiv und gegen die Kathode als negativ betrachtet wurde. Ferner wird die wahre Geschwindigkeit (W) des Wassers an der Oberfläche des Glases durch die Formel:

$$W = -\frac{V_c - V_s}{1{\cdot}565}$$

gegeben. Diese Formeln enthalten die Konstanten 0·565 und 1·565, d. h. $1 + 0{\cdot}565$. Die Zahl 0·565 war der von Ellis gefundene konstante Wert für das Verhältnis der Geschwindigkeit des Wassers in der Mitte zwischen Objektträger und Deckglas zu der Geschwindigkeit unmittelbar unter dem Deckglas.

Das Potential an der Oberfläche erhält man aus der Geschwindigkeit mittels der Formeln:

$$e_{\text{Öl—Wasser}} = \frac{4\pi\eta V}{HD} \text{ und: } e_{\text{Glas—Wasser}} = \frac{4\pi\eta W}{HD},$$

wo e das Potential an der Grenzfläche in elektrostatischen Einheiten, η die Viskosität des Mediums, V und W die wahre Geschwindigkeit des Öls, bzw. Wassers in cm pro Sekunde, H das Potentialgefälle in elektrostatischen Einheiten pro cm und D die Dielektrizitätskonstante des Mediums bedeuten.

In Gegenwart von Elektrolytlösungen, die konzentrierter als ungefähr 5-millimolar sind, ist die Gasentwicklung an den Elektroden im allgemeinen so gross, dass die obige Form des Apparats nicht verwendet werden kann. Ellis erdachte daher eine abgeänderte Form des Apparats, in der ein Depolarisator von der gleichen Leitfähigkeit wie die Emulsion in der Nähe der Elektroden zugefügt werden konnte, ohne mit der Flüssigkeit unter dem Deckglas in Berührung zu kommen. In dieser Zelle benutzte Ellis kurze Stücke von Kupferdraht als Elektroden, mit Kupfersulfat oder -chlorid als Depolarisator. Unter solchen Bedingungen sind indessen die Resultate für keine Konzentration sehr befriedigend, wegen des Auftretens von Gasen und Cuprochlorid oder schwarzem Kupferoxyd oder -hydroxyd an den Elektroden,

besonders wenn das Grenzflächenpotential klein ist, und daher eine ziemlich hohe E. K. angewendet werden muss, um eine merkliche Bewegung zu erzielen. Ich habe daher zwei Abänderungen getroffen. Erstens wurde der Strom nach jeder Ablesung umgekehrt und daher während kurzer und fast gleicher Zeiträume in entgegengesetzter Richtung aufrecht erhalten, zweitens wurde die Elektrodenfläche durch Verwendung von Kupferdrahtspiralen auf das Vielfache erhöht. Unter diesen Bedingungen können ganz befriedigende Resultate mit Konzentrationen bis zu 0·25 Mol pro Liter erhalten werden, aber darüber hinaus ist die Gasentwicklung gewöhnlich zu beträchtlich für genaue Ergebnisse.

Bei allen meinen Bestimmungen sind 0·60 mm dicke Glasstäbchen als Stützen des Deckglases benutzt worden. Um Gleichförmigkeit zu erzielen, wurde die Menge der Flüssigkeit in der Zelle immer so gross bemessen, dass die Ecken des Deckglases gerade frei blieben; dies bewirkte auch, dass das Glas nicht auf der Flüssigkeit schwebte, und die so hervorgerufenen Kapillarkräfte trugen dazu bei, die Verschiebung der Flüssigkeit als Ganzes zu verhüten. Der Wert 0·55 wurde als Mittel mehrerer Bestimmungen des Verhältnisses der Geschwindigkeit des Wassers in der Mitte zwischen Objektträger und Deckglas zu der Geschwindigkeit an der Oberfläche des Deckglases gefunden. Einige der Bestimmungen wurden mit der einfachen und einige mit der modifizierten Zelle ausgeführt, wobei in beiden reine Emulsion und solche mit zugesetztem Elektrolyten verwendet wurden. Die Grenzwerte waren 0·50 und 0·60, obgleich der Wert im allgemeinen zwischen 0·54 und 0·56 lag. Die Grenzen sind ziemlich weit, da aber die beobachtete Geschwindigkeit V_s in der Regel viel grösser als V_c ist, bringt ein Fehler von 3 % in diesem Verhältnis gewöhnlich einen Fehler von nur ungefähr 1 % in den wahren Geschwindigkeiten V und W hervor. Daher sind durchwegs die Formeln:

$$V = \frac{V_c + 0{\cdot}55\, V_s}{1{\cdot}55} \text{ und: } W = -\frac{V_c - V_s}{1{\cdot}55}$$

benutzt worden, um bzw. die Geschwindigkeit der Ölteilchen gegen bewegungsloses Wasser und von Wasser gegen Glas aus den beobachteten Geschwindigkeiten V_c und V_s zu berechnen.

Es scheint angebracht, hier zwei Dinge hinsichtlich der Bewegung der Teilchen in verschiedenen Teilen der Zelle festzustellen, die offenbar nicht von Ellis bemerkt worden sind. In der einfachern Zelle betrug die Entfernung der Elektroden 4·35 cm. Wenn man von der Mitte ausging und sich einer der beiden Elektroden näherte, blieben die Ge-

schwindigkeiten V und W fast konstant, bis auf ungefähr 8 mm Abstand von den Elektroden, von wo an sie merklich abzunehmen begannen, und sie wurden in nächster Nähe beider Elektroden fast Null. Dies rührte nicht von der Entladung der Teilchen durch die Elektrolyseprodukte vorhandener Elektrolyte her, denn derselbe Effekt war zu beobachten einerlei, ob man die Messungen zuerst in der Nähe einer der Elektroden und dann in der Mitte zwischen ihnen, oder in der umgekehrten Reihenfolge ausführte. Es wurde auch gezeigt, dass das Deckgläschen gar keine Biegung durch die Kapillarkräfte erfuhr, und die Erklärung der Beobachtung ist wahrscheinlich die folgende. Wie Ellis gezeigt hat, bewegen sich sowohl die Ölteilchen wie das Wasser in der einen Richtung in der Nähe der Oberfläche des Objektträgers und des Deckglases und in der entgegengesetzten Richtung in der Mitte zwischen beiden, und die Geschwindigkeit ändert sich allmählich von einer Schicht zur andern. Die Flüssigkeit als Ganzes bewegt sich indessen nicht, daher müssen sich die Ölteilchen und das Wasser in der Nähe der Elektroden von der einen Schicht nach der andern wenden. Die Bewegung erfolgt demnach teilweise in senkrechter Richtung und in um so erheblicherem Masse, je kleiner die Entfernung von der Elektrode ist. Deshalb nimmt die wagerechte Komponente der Geschwindigkeit, welche den beobachteten Anteil darstellt, allmählich ab. Diese Erklärung wird durch die Beobachtung gestützt, dass in der Nähe der Elektroden die Teilchen rasch aus dem Brennpunkt verschwinden, wenn eine E. K. angelegt wird.

Zweitens betrug die Entfernung zwischen den Glasstäbchen immer 12 bis 15 mm. Geht man von einem Punkt in der Mitte zwischen ihnen aus, und nähert man sich einem von ihnen, indem man sich stets in gleicher Tiefe in der Flüssigkeit hält, so bleibt die Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen bewegen, ganz konstant bis auf ungefähr 0·3 mm Abstand von dem Stäbchen, worauf sie rasch abnimmt und schliesslich das Zeichen ändert, infolge der Elektroendosmose des Wassers längs des Glasstäbchens.

Diese Änderung der Geschwindigkeit mit der Entfernung von der Elektrode und in geringem Masse mit der Entfernung von den Glasstäbchen macht die Werte der Geschwindigkeiten und daher auch diejenigen der aus ihnen berechneten Potentiale weniger genau, als sie es sonst sein würden. Da aber alle Messungen an derselben Stelle, nämlich in der Mitte zwischen den Elektroden und in der Mitte zwischen den Stäbchen ausgeführt worden sind, sollten die relativen Werte ganz richtig sein, selbst wenn dies für die absoluten nicht zutrifft, und die

erstern sind es, die für die vorliegende Untersuchung wirklich Wichtigkeit besitzen.

Wegen der Häufigkeit, mit der die Ausdrücke wiederkehren, wird die Potentialdifferenz an der Grenzfläche zwischen einem Ölteilchen und der Elektrolytlösung, in der es suspendiert ist, (der Wert ist für alle vorhandenen Teilchen der gleiche) mit *Ö-W*-Potential (zusammengezogen aus Öl-Wasser-Potential) und diejenige an der Grenzfläche zwischen dem Deckgläschen und der Elektrolytlösung mit *G-W*-Potential bezeichnet werden. Die Potentialdifferenz wird durchwegs angenommen als: Potential von Öl oder Glas minus Potential der Elektrolytlösung.

Die Übereinstimmung der in einer Versuchsreihe enthaltenen Resultate hängt in hohem Masse von dem Wert der Potentialdifferenz und der Menge von vorhandenem Elektrolyten ab, und die Werte des *G-W*-Potentials zeigen im allgemeinen grössere Abweichungen als diejenigen des *Ö-W*-Potentials. In jedem Falle wurden vier oder fünf Messungen der Zeit vorgenommen, die verschiedene Ölteilchen brauchten, um unter dem Einfluss eines bekannten Potentialgefälls eine bestimmte Anzahl von Teilstrichen des Mikrometerokulars zu durchwandern, und das Mittel hiervon ist als richtig angenommen worden. Die Zahl der Teilstriche war in der Regel so gross, dass die erforderliche Zeit 10 bis 20 Sekunden betrug. Sowohl bei der einfachen wie bei der modifizierten Zelle wurde nach jeder Ablesung die Stromrichtung umgekehrt, um die Polarisation zu vermindern. Die Zelle wurde dann entleert, mit destilliertem Wasser gut gewaschen, mit einem sehr reinen Tuch getrocknet, mit etwas von der Emulsion ausgespült, darauf von neuem gefüllt, und dann wurden die Ablesungen wiederholt. Unter günstigen Bedingungen unterschieden sich die aus den beiden Beobachtungsreihen berechneten Potentialwerte nicht um mehr als 2 oder 3%. Mit der reinen Emulsion sind indessen, offenbar wegen des grossen Einflusses winziger Elektrolytspuren in diesem Gebiet, die Abweichungen sehr viel grösser; z. B. zeigten in einem typischen Falle fünf aufeinander folgende Messungen eine durchschnittliche Abweichung vom Mittel von 6·5% beim *Ö-W*-Potential und 7·5% beim *G-W*-Potential. Auch wenn eine Elektrolytmenge vorhanden war, die das Potential einen sehr kleinen Wert annehmen liess, ist die prozentische Abweichung beträchtlich, obgleich die absolute Abweichung in diesem Falle nur klein ist. Die meisten der in dieser Abhandlung angegebenen Werte sind das Mittel aus zwei Bestimmungen oder aus mehr als zweien, falls diese keine befriedigende Übereinstimmung zeigten.

Experimentelle Ergebnisse.

In Verbindung mit der Berechnung der Potentiale aus den Formeln:

$$e_{\ddot{O}\text{-}W} = \frac{4\pi\eta V}{HD} \text{ und: } e_{G\text{-}W} = \frac{4\pi\eta W}{HD}$$

sollen die folgenden Punkte erwähnt werden. Die Temperatur der Flüssigkeit in der Zelle ist nicht genau bekannt. Ein Wassertrog wurde immer zwischen der Lichtquelle (einer elektrischen Lampe) und dem Mikroskop aufgestellt, und als Temperatur der Flüssigkeit wurde immer diejenige angenommen, die ein in der Nähe der Zelle angebrachtes Thermometer anzeigte. Die Viskosität und die Dielektrizitätskonstante sind durchwegs gleich den entsprechenden Werten bei reinem Wasser von derselben Temperatur gesetzt worden. Für die sehr verdünnten Lösungen, mit denen die meisten Messungen angestellt wurden, gibt dies zu keinem merklichen Fehler Anlass; für die konzentriertern kann die Lage der Kurve etwas geändert werden, doch kann der Punkt, in dem das Potential Null wird, nicht beeinflusst werden.

Burton[1]) hat gezeigt, dass innerhalb eines Bereichs von wenigstens 30° die Geschwindigkeit kolloider Teilchen unter dem Einfluss einer E. K. der Viskosität des Wassers, in dem sie suspendiert sind, umgekehrt proportional ist. Daher wird ηV von kleinen Temperaturdifferenzen unabhängig sein, vorausgesetzt, dass der Wert von η derjenige ist, der der Temperatur, bei der die Messung der Geschwindigkeit erfolgt, entspricht. Nach den Messungen von Drude[2]) ändert sich der Wert von D um ungefähr 0·5% pro Grad. und das wird den Wert des Potentials ändern. Der für 25° berechnete Wert beträgt 79, und dieser ist in vorliegender Abhandlung immer benutzt worden.

Das $\ddot{O}$-W-Potential aller verschiedenen Emulsionspräparate betrug ungefähr — 0·046 Volt. Die folgenden Zahlen mögen als Beispiele angegeben werden: 0·046, 0·045, 0·049, 0·043, 0·0465, 0·046 (alle negativ). Jeder angeführte Wert ist das Mittel aus mehrern Bestimmungen, die innerhalb eines oder zweier Tage nach Herstellung der Emulsion ausgeführt wurden. Das G-W-Potential betrug bei allen Emulsionen ungefähr — 0·08 Volt, und die erhaltenen Werte bewegten sich von — 0·075 bis — 0·085. Ellis erhielt mit seiner reinen Emulsion die Werte — 0·050 und — 0·053 Volt für das $\ddot{O}$-W-Potential und — 0·064 und — 0·057 Volt für das G-W-Potential. Dies und die von ihm beobachtete hohe Leitfähigkeit deuten darauf hin, dass seine Emulsion eine geringe Menge

[1]) Phil. Mag. [6] **17**, 583 (1909).
[2]) Wied. Ann. **59**, 17 (1896).

von Verunreinigungen enthielt. Die in dieser Untersuchung benutzten Elektrolyte waren hauptsächlich KCl, $BaCl_2$ $AlCl_3$ und $ThCl_4$ (und zwar wurden die Kahlbaumschen reinen oder umkristallisierten Laboratoriumspräparate verwendet), so dass ein Vergleich der Wirkung von Kationen verschiedener Wertigkeit angestellt werden konnte. Der Elektrolyt wurde eingeführt, indem man ein Volumen der Elektrolytlösung von der erforderlichen Konzentration zu einem gleichen Volumen (gewöhnlich 10 ccm) der reinen Ölwasseremulsion fügte. Das Verfahren beim Mischen war in allen Fällen das gleiche, um die Ergebnisse streng vergleichbar zu machen, obgleich Bestimmungen mit $BaCl_2$ zeigten, dass es praktisch ohne Einfluss auf die Potentialwerte war, ob man die Elektrolytlösung zur reinen Emulsion fügte oder umgekehrt, oder ob man selbst eine sehr viel konzentriertere $BaCl_2$-Lösung und danach schnell das erforderliche Volumen Wasser zusetzte. Alle Messungen wurden kurze Zeit nach Zusatz des Elektrolyten vorgenommen, um von den in der folgenden Abhandlung zu beschreibenden Zeiteffekten frei zu sein.

Tabelle 1 gibt eine Zusammenfassung der Resultate mit zwei verschiedenen Emulsionspräparaten, die mit B und C bezeichnet sind. Die Elektrolytkonzentration ist in Millimol pro Liter ausgedrückt.

Tabelle 1.

Elektrolytkonzentration (K)	$\sqrt[3]{K}$	Emulsion B		Emulsion C	
		$Ö$-W-Potential (Volt)	G-W-Potential (Volt)	$Ö$-W-Potential (Volt)	G-W-Potential (Volt)
		Kaliumchlorid.			
0	0	— 0·046	— 0·089	—	—
0·2	0·585	— 0·0505	— 0·077	—	—
1	1·00	— 0·0595	— 0·078	—	—
2·5	1·36	— 0·0615	— 0·065	—	—
5	1·71	— 0·052	— 0·057	— 0·047	— 0·057
25	2·92	— 0·037	— 0·039	— 0·025	— 0·035
100	4·64	— 0·022	— 0·021	— 0·0135	— 0·019
250	6·30	— 0·012	— 0·012	— 0·0105	— 0·012
500	7·94	— 0·008	— 0·008	—	—
		Baryumchlorid.			
0	0	— 0·046	— 0·089	—	—
0·2	0·585	— 0·0435	— 0·064	— 0·037	— 0·052
1	1·00	— 0·0305	— 0·034	— 0·0275	— 0·0335
5	1·71	— 0·025	— 0·0245	—	—
25	2·92	— 0·008	— 0·007	— 0·009	— 0·008
56	3·83	— 0·004	— 0·001	—	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Elektrolytkonzentration (K)	$\sqrt[3]{K}$	Emulsion B Ö-W-Potential (Volt)	Emulsion B G-W-Potential (Volt)	Emulsion C Ö-W-Potential (Volt)	Emulsion C G-W-Potential (Volt)
100	4·64	—	—	— 0·004	— 0·0015
125	5·00	+ 0·002	+ 0·003	—	—
250	6·30	+ 0·001	+ 0·006	—	—
750	9·09	ca. + 0·004	ca. + 0·004	—	—
		Aluminiumchlorid.			
0	0	— 0·047	— 0·089	—	—
0·005	0·171	—	—	— 0·0375	— 0·074
0·01	0·215	— 0·038	— 0·053	— 0·022	— 0·039
0·05	0·368	— 0·017	— 0·0075	— 0·0125	+ 0·0085
0·2	0·585	— 0·0085	+ 0·012	—	—
0·5	0·794	—	—	— 0·002	+ 0·018
1	1·00	+ 0·0025	+ 0·024	—	—
5	1·71	—	—	+ 0·004	+ 0·029
10	2·16	+ 0·0035	+ 0·017	—	—
100	4·64	+ 0·005	+ 0·0125	—	—
500	7·94	+ 0·005	+ 0·010	—	—
		Thoriumchlorid.			
0	0	— 0·048	— 0·089	—	—
0·001	0·100	— 0·0475	— 0·080	—	—
0·002	0·126	—	—	— 0·043	— 0·074
0·005	0·171	— 0·0395	— 0·081	— 0·027	— 0·069
0·01	0·215	— 0·0065	— 0·046	— 0·024	— 0·0305
0·02	0·271	+ 0·0085	— 0·034	—	—
0·05	0·368	+ 0·029	+ 0·038	+ 0·0345	+ 0·048
0·5	0·794	+ 0·052	+ 0·068	+ 0·054	+ 0·068
5	1·71	+ 0·0235	+ 0·039	+ 0·0275	+ 0·035
20	2·71	+ 0·017	+ 0·042	—	—
200	5·85	+ 0·007	+ 0·021	—	—
		Kaliumferrocyanid.			
		Hier ist (K) in Milliäquivalenten per Liter ausgedrückt.			
0	0	— 0·046	— 0·089		
0·2	0·585	— 0·063	— 0·09		
0·8	0·928	— 0·066	— 0·07 (?)		
1·0	1·00	— 0·068	— 0·085		
2·5	1·36	— 0·070	— 0·08		
5	1·71	— 0·070	— 0·07		
25	2·92	— 0·051	— 0·055		

Die mit der Emulsion B erhaltenen Resultate sind in den begleitenden Kurven gegen die Kubikwurzel aus der Elektrolytkonzentration

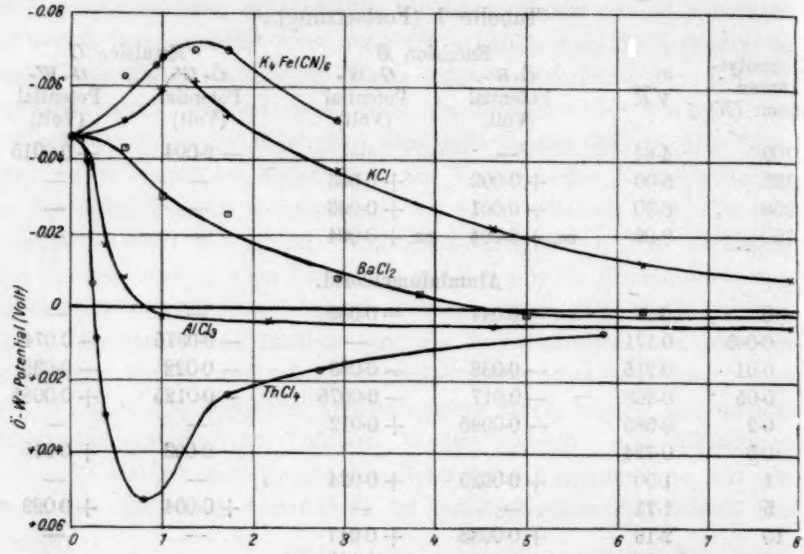


Fig. 2. Kubikwurzel aus der Elektrolytkonzentration in Millimol pro Liter.

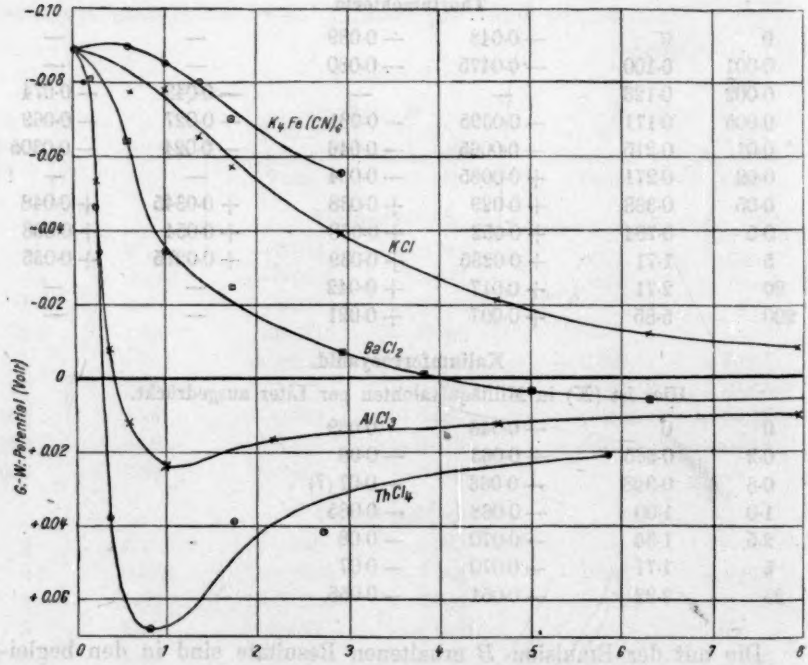


Fig. 3. Kubikwurzel aus der Elektrolytkonzentration in Millimol pro Liter.

aufgetragen. Die Kurven für Emulsion *C* fallen mit diesen fast zusammen, sind aber im allgemeinen ein wenig nach links verschoben. Der Umstand, dass die Kubikwurzel aus der Konzentration benutzt worden ist, muss im Auge behalten werden, da dadurch natürlich der Teil der niedrigen Konzentrationen stark auseinander gezogen, dagegen derjenige der höhern Konzentrationen zusammengedrängt wird. Die folgenden sind die wichtigsten, im Zusammenhang mit diesen Resultaten zu beachtenden Punkte.

Kaliumchlorid. Mit allmählich steigenden Mengen von *KCl* nimmt das *Ö-W*-Potential zuerst zu, geht durch ein Maximum und nimmt dann langsam ab. Ellis fand ein ähnliches Maximum in Gegenwart von *NaOH*. Mit *NaCl* hat er sehr kleine Konzentrationen nicht untersucht, und so beobachtete er kein Maximum. Ich fand jedoch, dass eine kleine Menge von *NaCl* das *Ö-W*-Potential wie *KCl* erhöht. Ähnlich brachte halbstündiges Hindurchleiten von CO_2 durch die reine Emulsion eine Änderung im *Ö-W*-Potential von —0·046 auf —0·051 Volt hervor, während der Wert des *G-W*-Potentials von —0·09 auf —0·06 Volt verändert wurde.

Mit 0·05-molaren Lösungen gaben *KCl* und *NaCl* die gleichen Potentialwerte, und daher muss das $K^{\cdot}$- und das $Na^{\cdot}$-Ion annähernd die gleiche Wirkung ausüben. Ellis gibt das *Ö-W*-Potential von 0·4-molarem *NaCl* zu Null an, während ich mit einer höhern Konzentration von *KCl*, nämlich 0·5 molarer Lösung, noch einen Wert von —0·008 fand. Der Unterschied kann zum Teil von einer Verschiedenheit der benutzten Emulsionen herrühren, aber es ist wahrscheinlicher, dass ich, infolge der Verwendung der grössern Elektroden, die das Anlegen einer höhern E. K. gestatteten, eine merkliche Geschwindigkeit beobachten konnte, unter Bedingungen, unter denen dies Ellis nicht gelang.

Baryumchlorid. Mit höhern Konzentrationen als 100 Millimol pro Liter ist es schwer, übereinstimmende Resultate zu erhalten, besonders für das *Ö-W*-Potential, da sein Wert fast Null beträgt. Es scheint indessen sicher zu sein, dass es, wie das *G-W*-Potential, das Vorzeichen ändert, aber nur einen sehr kleinen positiven Wert annimmt. In Gegenwart von 1-millimolarem $Ba(NO_3)_2$ hatten sowohl das *Ö-W*- wie das *G-W*-Potential den gleichen Wert wie bei der gleichen Konzentration von $BaCl_2$.

Aluminiumchlorid. Die benutzten Lösungen wurden, damit sie alle vergleichbar sein sollten, und um so weit wie möglich die Wirkung der $Al^{\cdot\cdot\cdot}$- und der $Cl^{\prime}$-Ionen und nicht diejenige der Hydrolyseprodukte zu erhalten, durch Verdünnen einer 0·5-molaren Lösung frisch bereitet,

von welch letzterer Denham[1]) gezeigt hat, dass sie nur wenig hydrolysiert ist. Man sieht, dass bei einer genügend hohen Konzentration beide Potentiale das Vorzeichen wechseln und positiv werden; das *G-W*-Potential erreicht einen maximalen positiven Wert und nimmt dann bei weiterer Konzentrationserhöhung ab, während das *Ö-W*-Potential über ein sehr weites Bereich, das die höchste untersuchte Konzentration einschliesst, praktisch konstant bleibt.

Thoriumchlorid. Die Herstellung der erforderlichen Lösungen erfolgte durch Verdünnen einer frisch bereiteten 0·4-molaren Lösung fast unmittelbar vor dem Zusatz zur reinen Emulsion, damit das Salz soweit wie möglich nicht hydrolysiert sein sollte. Bei allmählicher Erhöhung der Konzentration werden, wie bei $AlCl_3$ beide Potentiale schliesslich positiv, aber diese Wirkung ist hier viel ausgesprochener, denn der maximale positive Wert des *Ö-W*-Potentials ist grösser, als der negative der reinen Emulsion. Bei noch weiterer Erhöhung der Konzentration nimmt der Wert beider Potentiale ab, und die Kurven deuten an, dass sie bei einer genügend hohen (aber jenseits der Löslichkeitsgrenze liegenden) Konzentration beide gleich Null werden würden.

Kaliumferrocyanid. Für dieses Salz ist die Konzentration in Milliäquivalenten pro Liter angegeben, so dass für die benutzten, sehr kleinen Konzentrationen eine *KCl*-Lösung von einer Konzentration, die durch dieselbe Zahl ausgedrückt wird, eine annähernd gleiche Anzahl *K*-Ionen enthält. Es ist ersichtlich, dass mit allmählich zunehmender Konzentration das *Ö-W*-Potential, wie bei *KCl*, durch einen Maximalwert geht.

Vergleich der Resultate und Schlussfolgerungen.

Betrachtet man zuerst die Resultate für das *Ö-W*-Potential, so wird man sehen, dass die Tendenz des negativen Wertes, durch kleine Elektrolytmengen erhöht zu werden, mit zunehmender Wertigkeit des Anions zu- und mit steigender Wertigkeit des Kations abnimmt. Denn $K_4Fe(CN)_6$ erhöht den negativen Wert wirksamer als *KCl*, wenn die gleiche Menge von *K*-Ionen vorhanden ist, und während *KCl* in geeigneter Konzentration eine Erhöhung von ungefähr 50 % hervorruft, ist mit $BaCl_2$ bei keiner Konzentration eine Erhöhung beobachtet worden. Parallel hiermit wächst die Fähigkeit der vier Chloride, den Wert des negativen Potentials zu vermindern, erheblich, wenn die Wertigkeit des Kations zunimmt. Für die in Millimol pro Liter ausgedrückten Kon-

[1]) Journ. Chem. Soc. **93**, 41 (1908).

zentrationen, die notwendig sind, um das *Ö-W*-Potential auf Null zu bringen, d. h. um den isoelektrischen Punkt zu erreichen, finden wir aus den Kurven:

	Emulsion *B*:	Emulsion *C*:
KCl	ungefähr 5000	—
$BaCl_2$	95	—
$AlCl_3$	0·51	0·59
$ThCl_4$	0·0156	0·0103

Für *KCl* ist eine weite Extrapolation erforderlich, und daher stellt der angegebene Wert eher die Grössenordnung als den genauen Wert dar. Mit Emulsion *C* sind keine Messungen bei genügend hohen Konzentrationen von *KCl* und $BaCl_2$ ausgeführt worden, um den Wert des isoelektrischen Punktes auch nur mit annähernder Genauigkeit ableiten zu können.

Hinsichtlich der Kurven für das *G-W*-Potential ist zu erwähnen, dass wegen der beträchtlichen Abweichungen vom Mittel in Gegenwart sehr geringer Elektrolytmengen kein Versuch gemacht worden ist, die ersten Teile, d. h. bis zu einem Wert von ungefähr —0·05 Volt, genau festzulegen. Mit Ausnahme der Erhöhung des negativen Wertes beim Zusatz kleiner Mengen von $K_4Fe(CN)_6$ und *KCl* ist die *G-W*-Potentialkurve für jeden Elektrolyten sehr ähnlich derjenigen für das *Ö-W*-Potential. In jedem Falle kreuzen sich die Kurven, und das *G-W*-Potential wird weniger negativ (oder positiver) als das *Ö-W*-Potential. Die Tendenz des Potentials, positiv zu werden, nimmt mit der Wertigkeit des Kations zu, und so sinkt die zur Erreichung des Nullpotentials erforderliche Konzentration in sehr ähnlicher Weise wie für das *Ö-W*-Potential.

Der Vergleich der Kurven zeigt ganz deutlich, dass der maximale positive Wert, der in Gegenwart der vier Chloride erreicht wird, sowohl für das *Ö-W*- wie für das *G-W*-Potential mit der Wertigkeit des Kations erheblich zunimmt. Bei *KCl* ist es zweifelhaft, ob das eine oder andere Potential bei irgendeiner Konzentration positiv werden würde. Mit $BaCl_2$ werden bei einer genügend hohen Konzentration beide positiv, mit $AlCl_3$ erreichen sie höhere positive Werte, und mit $ThCl_4$ erlangt man sehr hohe Werte. Das bedeutet: Die Fähigkeit, ein positives Potential zu erteilen, wie diejenige, ein negatives aufzuheben, wächst erheblich mit der Wertigkeit des Kations.

Die Tatsache, dass die Tendenz des *Ö-W*-Potentials, negativer zu werden, mit der Wertigkeit des Anions zunimmt, und seine Tendenz, Null und bei höhern Konzentrationen positiv zu werden, mit der

Wertigkeit des Kations zunimmt, führt zu der Anschauung, dass alle Anionen bestrebt sind, das Potential negativer und alle Kationen das Bestreben haben, es positiver zu machen, während der tatsächliche Effekt die Resultante beider Wirkungen ist.

In „reinem" Wasser ist das Potential an der Oberfläche der Ölteilchen negativ, und daher müssen die vorhandenen Anionen wirksamer sein als die Kationen. Beim Hinzufügen allmählich steigender Mengen von *KCl* nimmt der negative Wert des *Ö-W*-Potentials zu, und daher ist bei geringen Konzentrationen die Wirkung der *Cl'*-Ionen stärker als diejenige der *K*-Ionen. Bei höhern Konzentrationen nimmt das Potential indessen wieder ab, und daher müssen die Wirkungen der *Cl'*- und der *K'*-Ionen näher gleich werden. Man könnte meinen, dass bei noch höhern Konzentrationen die *K'*-Ionen wirksamer würden als die *Cl'*-Ionen, da die Gesamtwirkung des *KCl* in einer Verminderung des Potentialwertes besteht. Aber es ist wahrscheinlich, dass die in der reinen Emulsion an der Grenzfläche vorhandenen Ionen durch die verhältnismässig grossen *K'*- und *Cl'*-Ionenmengen einer 10-millimolaren *KCl*-Lösung, welches annähernd die Konzentration ist, bei der das Potential gleich demjenigen der reinen Emulsion wird, fast vollkommen verdrängt werden. Wenn dem so ist, bedeutet das negative Potential in Gegenwart der höhern Konzentration, dass selbst hier die *Cl'*-Ionen wirksamer sind als die *K'*-Ionen, dass aber der Unterschied mit zunehmender Konzentration abnimmt.

Hauptsächlich auf Grund von Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Elektrolyte auf die Fällung von Kolloiden hat Freundlich[1]) schon die Ansicht ausgesprochen, dass die Ladung auf negativen Kolloiden wahrscheinlich daher rührt, dass das Anion des „aktiven Elektrolyten" stärker adsorbiert wird als das Kation. Er glaubt, dass die Wirkung des Zusatzes eines Elektrolyten auf die Potentialdifferenz an der Oberfläche eines Teilchens davon abhängt, ob das Anion oder Kation stärker adsorbiert wird. Wenn das Kation das stärker absorbierte ist, wird der Wert des Potentials erniedrigt, im entgegengesetzten Falle erhöht. Für Substanzen wie *KCl* und $BaCl_2$ nimmt er ersteres an, so dass bei einer genügend hohen Konzentration das Potential auf Null heruntergedrückt wird. Der Einfluss von *KCl* auf die Ölemulsion zeigt indessen, dass der Wert des Potentials nicht dauernd mit zunehmender Konzentration abzunehmen braucht, und dass bei kleinen, wenn nicht bei allen Konzentrationen, die *Cl'*-Ionen stärker adsorbiert werden können als die *K'*-Ionen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 385 (1910).

Bei $BaCl_2$ reicht der stärker positive Einfluss der $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen über die negativen Cl'-Ionen nicht nur aus, das Potential auf Null zu bringen, sondern bei genügend hohen Konzentrationen kann ein schwach positiver Wert hervorgebracht werden. Mit $AlCl_3$ ist der positive Effekt noch stärker, und mit $ThCl_4$ überwiegt der Einfluss der $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen denjenigen der Cl'-Ionen so bedeutend, dass ein sehr grosser positiver Wert erreicht werden kann. Bei noch höhern Konzentrationen werden indessen die Wirkungen einander näher gleich.

Die zu diesen Versuchen verwendete Emulsion zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der typischen kolloiden Suspensionen (oder Suspensionskolloide, wie sie oft genannt werden), so dass aller Wahrscheinlichkeit nach alle hier gezogenen Schlussfolgerungen auch für diese gelten. Sie haben insbesondere eine deutliche Beziehung zu der als „unregelmässige Reihen" bekannten Erscheinung. Darunter versteht man das folgende. Bei Zusatz allmählich steigender Mengen von $AlCl_3$- oder $FeCl_3$-Lösung zu gewissen negativen Kolloiden und Suspensionen findet man zunächst ein Konzentrationsbereich, in dem keine Fällung stattfindet, und die Teilchen noch negativ geladen sind, dann ein Gebiet, wo schnell Fällung erfolgt, und die Teilchen eine kleinere oder gar keine Ladung besitzen, darauf folgt ein zweites Bereich, in dem keine Fällung eintritt, aber in diesem sind die Teilchen positiv geladen, hierauf folgt wieder ein höheres Gebiet, in dem Fällung stattfindet, und die Teilchen höchstens eine geringe Ladung haben[1]). Die ersten drei Stadien dieser Reihe werden beobachtet, wenn man ein positives Kolloid wie $Al(OH)_3$ zu einem negativen fügt. Ferner ist bekannt, dass Aluminium- und Ferrisalze in Lösung etwas hydrolysiert sind. Es wurde daher angenommen, dass das durch Zusatz von genügend $AlCl_3$ oder $FeCl_3$ hervorgerufene positive Potential dadurch zustande kam, dass die Teilchen des negativen Kolloids von Teilchen von kolloidem $Al(OH)_3$ oder $Fe(OH)_3$ die durch Hydrolyse der entsprechenden Salze gebildet worden waren, umhüllt wurden. Die Fällung bei den noch höhern Konzentrationen wird der Einwirkung der negativen Cl'-Ionen auf das so gebildete positive Sol zugeschrieben. Kürzlich hat Freundlich Fälle von unregelmässigen Reihen beim Zusatz von Stoffen, die nicht Salze dreiwertiger Metalle sind, z. B. von Strychninnitrat, beobachtet. Aber in allen diesen Fällen schreibt er die Erscheinung der Ausscheidung einer schwer löslichen amorphen Substanz durch Hydrolyse des Elektrolyten zu, welche wie ein positives Kolloid wirkt und in Wirklichkeit eins ist. Nach den oben gezogenen Schlussfolgerungen

[1]) Freundlich, Kapillarchemie Seite 462ff.

ist indessen eine derartige Hypothese nicht nur unnötig, sondern wahrscheinlich auch unrichtig.

Eine unregelmässige Reihe lässt sich mit der zu dieser Untersuchung verwendeten Emulsion beobachten, wie in einer spätern Abhandlung gezeigt werden soll. Es ist schon dargelegt worden, dass die Tendenz des Potentials, in Gegenwart von KCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$ oder $ThCl_4$ ein positives Vorzeichen anzunehmen, mit der Wertigkeit des Kations zunimmt, und dass selbst mit $BaCl_2$ bei genügend hoher Konzentration ein kleiner positiver Wert erhalten wird. Der Unterschied im Verhalten ist daher nur ein solcher des Grades, denn es findet keine plötzliche Änderung beim Übergang von $BaCl_2$ zu $AlCl_3$ statt. Folglich scheint es nicht gerechtfertigt, das durch $AlCl_3$ hervorgerufene positive Potential kolloidem Aluminiumhydroxyd zuzuschreiben, denn man kann diesen Effekt in Gegenwart von $BaCl_2$ kaum der Ausscheidung von schwer löslichem Hydroxyd beimessen. Galecki[1]) fand, dass eine ausreichende Konzentration von $CaCl_2$, $SrCl_2$ oder $MgCl_2$ negative Goldteilchen positiv werden liess, und daher ist das positive Potential in Gegenwart eines Salzes wie $BaCl_2$ keine Eigentümlichkeit der Ölemulsion.

Für die Ansicht, dass die positiven Potentiale von der positiven Wirkung der $Ba^{\cdot\cdot}$- $Al^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen herrühren und nicht von den Hydroxyden, liegen starke Stützpunkte vor. So betrug z. B. nach Zusatz einer frisch bereiteten 0·04 millimolaren $ThCl_4$-Lösung zu einem gleichen Volumen der Emulsion das $\ddot{O}$-W-Potential $+0{\cdot}029$ Volt, während eine gleich konzentrierte Lösung, die eine Woche früher hergestellt worden war, der Emulsion zugesetzt, ein Potential von $+0{\cdot}013$ Volt gab; und die entsprechenden G-W-Potentiale waren $+0{\cdot}046$ und $-0{\cdot}01$ Volt. Die $ThCl_4$-Lösung, die eine Woche vorher bereitet worden war, wird viel mehr kolloides Hydroxyd, aber eine geringere Menge $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen enthalten als die unmittelbar vor dem Gebrauch hergestellte, und die Resultate zeigen daher, dass das Hydroxyd bei der Erzeugung eines positiven Potentials viel weniger wirksam ist, als das $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ion. In Übereinstimmung mit dieser Schlussfolgerung fand Biltz[2]), dass zur Fällung von kolloidem As_2S_3 viel weniger Aluminium erforderlich war, wenn man es in Gestalt von $AlCl_3$ zufügte, als wenn der Zusatz in Form von kolloidem Hydroxyd erfolgte.

Zur weitern Stütze der Ansicht, dass das durch Zusatz von genügend viel Elektrolyt zu einem negativen Kolloid erzeugte positive Potential von dem starken positiven Effekt des Kations herrührt, kann

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **74**, 174 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1095 (1904).

darauf hingewiesen werden, dass in vielen Fällen, in denen eine unregelmässige Reihe beobachtet worden ist, wenig Grund vorliegt, die Ausscheidung eines positiven Kolloids anzunehmen, während in offenbar allen Fällen der Elektrolyt ein solcher ist, der sich bei der Fällung des Kolloids als sehr wirksam erweist. Danach können wir annehmen, dass das Kation bei der Verminderung des Wertes des negativen Potentials, d. h. bei der Erteilung eines positiven Potentials wahrscheinlich sehr wirksam ist.

Einfluss der Konzentration der Ölteilchen auf das *Ö-W*- und das *G-W*-Potential.

Soweit mir bekannt, sind keine Versuche angestellt worden, die Beeinflussung der Kataphorese kolloider Teilchen durch Variation der Konzentration der Teilchen, aber bei konstant gehaltener Elektrolytkonzentration, zu bestimmen. Einige Versuche sind ausgeführt worden über den Einfluss, welchen eine Änderung der Konzentration des Kolloids auf die zur Fällung nötige Elektrolytkonzentration hat, aber diese haben keine sehr bestimmten Resultate geliefert[1]). Daher sind einige Experimente gemacht worden, um die Wirkung einer Variation der Konzentration der Ölteilchen, aber unter Konstanthalten der Elektrolytkonzentration, zu ermitteln. Die meisten wurden mit $BaCl_2$ ausgeführt, und es ergab sich, dass eine Erhöhung der Konzentration der Ölteilchen

Tabelle 2.

Konz. des $BaCl_2$	Ölkonzentr.	*Ö-W*-Potential (Volt)	*G-W*-Potential (Volt)
0	1 zu 20	0·046	0·085
0·2	15	0·046	0·052
	10	0·0405	0·049
	5	0·0345	0·049
	1	0·0335	0·048
1	15	0·0345	0·035
	10	0·0295	0·033
	5	0·0265	0·030
	1	0·0245	0·032
5	15	0·0245	0·025
	5	0·0215	0·022
25	15	0·009	0·0085
	10	0·008	0·0065
	5	0·006	0·0075
	3·3	0·003	0·0035

[1]) Freundlich, Kapillarchemie S. 362.

die Zugabe einer grössern Elektrolytmenge notwendig macht, damit das gleiche Potential erhalten wird. Tabelle 2 gibt eine Zusammenfassung der erhaltenen Resultate. Die Konzentration des $BaCl_2$ ist in Millimol pro Liter ausgedrückt, und diejenige der Ölteilchen durch die Anzahl ccm reiner Emulsion in 20 ccm des Gemisches von Emulsion und Elektrolytlösung. Das Vorzeichen des Potentials ist durchweg negativ.

Man wird ersehen, dass die Änderung der Ölkonzentration einen viel grössern Einfluss auf das *Ö-W*-Potential ausübt als auf das *G-W*-Potential, besonders bei den kleinern $BaCl_2$-Konzentrationen.

Betrachtet man diese Resultate, so wird die Erklärung nahe gelegt, dass eine Erhöhung der Ölkonzentration die Adsorption von mehr $BaCl_2$ verursacht, so dass mit einer grössern Ölmenge die erhaltenen Potentiale in Wirklichkeit solche sind, die einer kleinern $BaCl_2$-Konzentration entsprechen. Quantitativ scheint indessen eine derartige Erklärung vollkommen unhaltbar zu sein. So geht z. B. aus der obigen Tabelle hervor, dass das *Ö-W*-Potential für 5 ccm Emulsion und 0·2-millimolares $BaCl_2$, dasselbe war wie für 15 ccm Emulsion und 1-millimolares $BaCl_2$. Dennoch war die in beiden Fällen adsorbierte Menge so gering, dass die Leitfähigkeit ebenso gross war wie ohne Öl. Linder und Picton und andere haben gefunden, dass bei der Fällung von As_2S_3 durch Elektrolyte etwas von dem Kation durch das gefällte Kolloid mitgerissen wird, die übrig bleibende Lösung aber sauer ist. Die Emulsionen, die $BaCl_2$ enthielten, waren jedoch gegen Methylorange und Phenolphthalein neutral. Überdies hatte in ähnlichen Versuchen in Gegenwart sehr geringer Mengen von $NaCl$, $Al_2(SO_4)_3$ und $ThCl_4$ die geringe Menge des vorhandenen Öls keinen erkennbaren Einfluss auf die Leitfähigkeit. Es ist überaus unwahrscheinlich, das in allen diesen Fällen eine merkliche Änderung der Leitfähigkeit infolge eines Effektes, z. B. der Adsorption von Ionen, genau aufgewogen wird durch eine gleiche und entgegengesetzte Änderung infolge eines andern Effektes, z. B. das Freiwerden von andern Ionen. Die einzige Schlussfolgerung ist daher, dass die Menge des adsorbierten Elektrolyten äusserst gering sein muss, und ganz unzureichend, um die Verschiedenheiten im Potential zu erklären, die hervorgerufen werden, wenn man die Konzentration des Öls variiert, aber diejenige des Elektrolyten konstant hält.

Der Einfluss der Änderung der Ölkonzentration auf den maximalen negativen Wert des *Ö-W*-Potentials wurde in Gegenwart von KCl untersucht. Es zeigte sich wieder, dass je geringer die Ölkonzen-

tration ist, desto kleiner die *KCl*-Konzentration, die notwendig ist, um ein gewisses Potential zu erhalten, wie sich dies aus den in Tabelle 3 angeführten Resultaten ergibt. Die Konzentrationen sind daselbst in den gleichen Einheiten ausgedrückt wie in der vorigen Tabelle.

Tabelle 3.

Konzentration des *KCl*.	*Ö-W*-Potential (Volt)	
	Mit 10 ccm Emulsion	Mit 5 ccm Emulsion
0	— 0·046	— 0·046
0·2	— 0·0505	— 0·0565
1	— 0·0595	— 0·070
2·5	— 0·0615	— 0·050
5	— 0·054	— 0·049

Für 10 ccm reine Emulsion in 20 ccm des Gemisches tritt das Maximum bei ungefähr 1·7 Millimol pro Liter auf, während es für 5 ccm bei ungefähr 1 Millimol pro Liter liegt, obgleich ohne Feststellung von mehr Punkten keiner der Werte genau angegeben werden kann.

Zusammenfassung.

1. Die Potentialdifferenz an der Oberfläche in Wasser suspendierter kleiner Teilchen von besonders reinem Zylinderöl beträgt annähernd — 0·046 Volt.

2. Geringe Mengen von *KCl* erhöhen den negativen Wert, aber grössere Mengen erniedrigen ihn.

3. Alle Anionen in einer wässerigen Lösung, in der die Teilchen suspendiert sind, haben das Bestreben, die Potentialdifferenz negativ zu machen, und alle Kationen sind bestrebt, es positiv zu machen. In „reinem“ Wasser und bei kleinen Elektrolytkonzentrationen herrscht der negative Effekt vor.

4. Die Wirkung sowohl der Anionen als der Kationen nimmt beträchtlich mit ihrer Wertigkeit zu. So zeigen die Konzentrationen von *KCl*, $BaCl_2$, $AlCl_3$ und $ThCl_4$, die notwendig sind, um das Potential auf Null zu bringen, eine starke Abnahme in der angegebenen Reihenfolge.

5. Das positive Potential, das durch Zusatz einer genügend grossen Menge von $AlCl_3$ oder $ThCl_4$ hervorgebracht wird, rührt nicht, wie in solchen Fällen bisher gewöhnlich angenommen wurde, von der Gegenwart kolloider Hydroxyde her, sondern von der stark positiven Wirkung des $Al^{\cdots}$- und $Th^{\cdots\cdot}$-Ions.

6. Die untersuchten Elektrolyte üben einen sehr ähnlichen Einfluss auf die Potentialdifferenz an einer Glas-Wassergrenzfläche aus, ausgenommen, dass geringe Mengen von KCl und $K_4Fe(CN)_6$ den für „reines" Wasser gefundenen negativen Wert nicht zu erhöhen scheinen.

7. Je geringer die Konzentration der Ölteilchen ist, desto geringer ist die Elektrolytkonzentration, deren es zur Erreichung eines gegebenen Potentials bedarf.

Zum Schluss möchte ich Herrn Professor Donnan für den während dieser Untersuchung erteilten Rat meinen Dank aussprechen.

University of Liverpool, Muspratt Laboratory of Physical and Electrochemistry.

Ebullioskopisches Verhalten von Lösungsmitteln bei verschiedenen Drucken. III.

Anilin, Phenol, Naphtalin, Diphenyl.

Von

E. Beckmann und O. Liesche.

(Nach gemeinsamen Versuchen von **J. von Bosse, K. Haring, W. Weber.**)

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 17. 7. 14.)

Bei der Ausdehnung der ebullioskopischen Untersuchungen unter verschiedenen Drucken auf höhere Temperaturen wurden zunächst Anilin und Phenol einer genauern Kontrolle unterworfen.

Diese beiden Lösungsmittel hatten in ihrem Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit aufgewiesen.

	Siedepunkt	Molekulargewicht	K empirisch	$M.T\frac{1}{479\log T-0{\cdot}353\,T}$	$\frac{0{\cdot}0004315\,T^4}{a^3}\log T$
Anilin	184·4	93·07	32·2	38·2	42·3
Phenol	181·5	94·05	34·5	38·4	47·6

Bei ungefähr gleicher Siedetemperatur und gleichem Molekulargewicht war auch die empirische Siedekonstante, sowie die nach Trouton-Nernst berechnete Konstante ungefähr gleich ausgefallen; letztere liegt jedoch für beide Lösungsmittel beträchtlich höher. Eine grössere Abweichung zwischen beiden zeigt nur die Waldensche Formel. Die Gleichung $K=\frac{RT^2}{100\,w}$, welche für Anilin den Wert $K=$ 36·4 ergibt (für $w=113{\cdot}9$), konnte für das Phenol nicht herangezogen werden, da seine Verdampfungswärme nicht bekannt ist.

Das gleiche Resultat der Trouton-Nernstschen Formel war zwar insofern selbstverständlich, als darin ja nur die Daten des Molekulargewichtes und der Siedetemperatur enthalten sind, musste aber doch wegen der Abweichung vom empirischen Wert besonders beim Anilin

auffallen, da dasselbe zu den normalen, nicht associierten Flüssigkeiten gerechnet zu werden pflegt. Deshalb war auch beim Anilin ein besserer Anschluss an die Waldensche Formel zu erwarten. Beim Phenol dagegen, welches als schwach associierte Flüssigkeit gilt, war die Abweichung von der empirischen Konstante weniger auffällig. Deshalb schien es geboten, eine Aufklärung dieser Verhältnisse an der Hand schon bekannter Daten und mit Hilfe neuer ebullioskopischer Experimente innerhalb eines grössern Druck-Temperaturintervalles zu versuchen.

1. Anilin.

Der Eötvössche Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie ist nach den Messungen von Ramsay und Shields[1]) 2·05, also normal. Walden[2]) findet für den Quotienten aus latenter Verdampfungswärme und spezifischer Kohäsion 18·36, was gegenüber dem Normalwert 17·9 die Annahme einer nur schwachen Association gestatten würde. Der Ausdruck $\frac{Ma^2}{T}$ fällt sogar ganz normal aus (1·158 statt 1·16), so dass Walden[3]) den Associationsgrad 1·00 angibt. Die Angaben von Turner und Marry[4]) schliessen gleichfalls oberhalb 75° eine beträchtliche Association aus, womit die etwas weiter zurückliegenden Angaben von Dutoit und Friderich übereinstimmen[5]). Allerdings gehört Anilin zu denjenigen Flüssigkeiten, bei denen der normale Wert der Eötvösschen Konstante (2·12) erst von einer gewissen Temperatur an erreicht wird, was auf eine Association bei tieferer Temperatur schliessen lässt (unterhalb 75°). Ausserdem weisen die zuletzt genannten Autoren darauf hin, dass auch für normale Flüssigkeiten die Eötvössche Zahl keineswegs eine so konstante Grösse darstellt, wie man vordem angenommen hatte, indem sie für Kohlenwasserstoffe mit zwei Benzolkernen auf 2·35, für Anilinderivate sogar auf 2·5 steigt. Auch Walden[6]) vertritt die Ansicht, dass der Normalwert $K = 2{\cdot}121$ nur ein Annäherungswert ist, der umso höher ausfällt, je komplizierter der Bau des Moleküls und je höher die Siedetemperatur ist, z. B. ist für Tristearin der Wert 6·2 gefunden worden.

So erscheint es ganz wohl möglich, dass auch dem Anilin ein etwas höherer Normalwert der Eötvösschen Zahl entspricht, als die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 466 (1893).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 263 (1909).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 185 (1910).
[4]) Journ. Chem. Soc. London **97**, 2069 (1910).
[5]) Compt. rend. **130**, 328 (1900).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 555 (1911).

gefundene Zahl 2·05. Letztere würde dann auf eine Neigung zur Association hinweisen. Allerdings kann man über den Grad der Association nichts aussagen. Nernst[1]) bezeichnet es als zur Zeit nicht statthaft, überhaupt aus der Abweichung der Eötvösschen Zahl von einem Normalwert durch Rechnung den Grad der Association zu bestimmen.

Ebenso dürften die Waldenschen Normalwerte $\frac{Ma^2}{T} = 1{\cdot}16$ und $\frac{w}{a^2} = 17{\cdot}9$ auch als Annäherungswerte von nicht absoluter Bestimmtheit gelten. In diesem Falle brauchen dieselben aber eine geringe Association des flüssigen Anilins, — denn nur um eine solche kann es sich hier handeln, nicht auszuschliessen.

Dass das Anilin an sich zu einer Polymerisation fähig ist, beweist der niedrige Wert der Eötvösschen Zahl bei tieferer Temperatur (1·695 bis 45°). Auch Auwers[2]) hat durch kryoskopische Bestimmungen ein mit der Konzentration schwach ansteigendes Molekulargewicht gefunden.

Zur weitern Sicherstellung der ebullioskopischen Konstanten des Anilins wurde dessen Siedepunktskurve unterhalb des Atmosphärendruckes einer genauern Untersuchung mit Hilfe des Manostaten[3]) unterworfen. Zunächst wurde die Siedepunktskurve selbst unter den im Beckmannschen Siedeapparat mit elektrischer Heizung obwaltenden Bedingungen mit einem Satz geprüfter Normalthermometer bestimmt. Zu diesem Zweck wurde in den Apparat anstelle des Beckmannschen Thermometers ein gleichvolumiges unten geschlossenes, oben offenes Rohr aus dünnem Glas eingesetzt. Letzteres wurde mit einer ungefähr gleichgrossen Menge Quecksilber beschickt, wie sie sich im untern Gefäss eines Beckmannschen Thermometers befindet. Es konnte dann ein entsprechendes Normalthermometer von oben an einem dünnen Draht bis in das Quecksilber eingetaucht und, ohne den Apparat zu öffnen, gegen ein anderes ausgetauscht werden. Um die zentrale Lage des Thermometers zu sichern, war das Rohr mit zwei Einschnürungen versehen.

Auf diese Weise wurden in zwei Versuchsserien je 18 Temperaturablesungen in dem Druckintervall vom Atmosphärendruck bis unterhalb 150 mm vorgenommen. Beide Serien zeigten fast vollkommene Übereinstimmung; die grösste Abweichung für einen bestimmten Druck betrug $\pm 0{\cdot}2°$.

---

[1]) Theoret. Chemie 7. Aufl. S. 297.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 451 (1897).

[3]) Verbesserte Form des Manostaten, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 13 (1914).

Hierauf wurde das Beckmannsche Thermometer eingesetzt, und es wurden in dem angegebenen Intervall 27 Bestimmungen des Verhältnisses $\left(\frac{dt}{dp}\right)$ vorgenommen mit einer jeweilig nur kleinen Temperaturdifferenz von 1·5 bis 3°. Als der zu einem so ermittelten Wert $\left(\frac{dt}{dp}\right)$ gehörige Druck wurde der Mittelwert aus dem jeweiligen Anfangs- und Enddruck genommen.

Der Gradwert des benutzten, geprüften Beckmannschen Thermometers wurde nach den Angaben der Reichsanstalt, der jeweiligen Temperatur entsprechend, korrigiert.

Um eine für den Vergleich geeignete Übersicht zu gewinnen, wurden die Versuchsdaten nicht ohne weiteres verwendet, sondern graphisch auf bestimmte Grössen des Druckes bezogen, in derselben Weise, wie dies von Kahlbaum[1]) für die Dampfspannungsmessungen ausgeführt worden ist.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Druck p mm	Celsiusgrade t	abs. Temp. T	$\frac{dt}{dp}$	$K = \frac{93}{100} \cdot p \frac{dt}{dp}$	$w = \frac{RT^2}{100\,K_V}$	$K = \frac{0{\cdot}004343\,MT\left(1-\frac{T}{\Theta}\right)}{\log\frac{\pi}{p}}$	$w = \frac{RT^2}{K_{VII}}$
760	184·3	457·3	0·0499	35·27	117·7	37·1	111·9
700	181·2	454·2	0·0539	35·09	116·7	36·6	111·9
650	178·5	451·2	0·0572	34·58	117·0	36·1	112·1
600	175·6	448·6	0·0611	34·09	117·2	35·6	112·2
550	172·5	445·5	0·0653	33·40	118·0	35·1	112·2
500	169·3	442·3	0·0706	32·83	118·3	34·5	112·6
450	165·3	438·3	0·0764	31·97	119·3	33·9	112·5
400	161·4	434·3	0·0833	30·99	120·8	33·2	112·8
350	157·0	430·0	0·0925	30·11	121·9	32·5	112·9
300	152·1	425·1	0·1052	29·35	122·2	31·7	113·1
250	146·5	419·5	0·1230	28·60	122·1	30·8	113·4
200	139·6	412·6	0·1467	27·29	123·8	29·7	113·8
150	131·5	404·5	0·1851	25·82	125·8	28·4	114·4

In Kolumne V sind aus den $\left(\frac{dt}{dp}\right)$-Werten die ebullioskopischen Konstanten nach der Formel $K = \frac{93}{100} \cdot p \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)$ berechnet worden, Kolumne VI enthält die daraus ermittelten Werte für die latente Verdampfungswärme. Der bei Atmosphärendruck erhaltene Wert (117·7)

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 603 (1898).

liegt dem Wert, den Marshall und Ramsay[1]) kalorisch erhalten haben (113·9) ziemlich nahe, während andere Forscher eine erheblich niedrigere Verdampfungswärme (bis zu 92.3) angegeben haben.

In der Kolumne VII ist die ebullioskopische Konstante aus den kritischen Daten berechnet, wobei $\Theta = 273 + 425{\cdot}7 = 698{\cdot}7$ und $\pi = 52{\cdot}35$ Atmosphären gesetzt wurde[2]).

Wie man sieht, liegen die Werte der Kolumne VII durchweg höher als diejenigen der Kolumne V, während der Gang mit sinkender Temperatur in beiden Fällen ganz analog ist.

Die letzte Kolumne VIII enthält die aus Kolumne VII berechneten Verdampfungswärmen, welche für Atmosphärendruck dem von Marshall und Ramsay ermittelten Wert noch näher kommen. Besonders auffällig ist die Tatsache, dass die Verdampfungswärme innerhalb des in Betracht gezogenen Intervalls beinahe konstant bleibt.

Es wurden die folgenden Versuche mit gelöster Substanz ausgeführt:

1. Versuch bei $t = 184{\cdot}3°$ und $p = 760{\cdot}5$ mm.

Gelöst: Tribenzylamin ($C_{21}H_{21}N = 287{\cdot}3$) in 26·7 g Anilin.

g Tribenzylamin	Δ	$K = \frac{287{\cdot}3 \,.\, 26{\cdot}7 \,.\, \Delta}{g}$
0·2857	0·137	36·8
0·5817	0·281	37·1
0·8661	0·416	36·8
	Mittel	36·9

2. Versuch bei $t = 169{\cdot}8°$ und $p = 507{\cdot}1$ mm.

Gelöst: Tribenzylamin in 22·5 g Anilin.

g Tribenzylamin	Δ	$K = \frac{287{\cdot}3 \,.\, 22{\cdot}5 \,.\, \Delta}{g}$
0·3347	0·183	35·3
0·6276	0·337	34·7
0·9342	0·497	34·4
	Mittel	34·8

3. Versuch bei $t = 159{\cdot}0°$ und $p = 372{\cdot}9$ mm.

Gelöst: Tribenzylamin in 22·1 g Anilin.

g Tribenzylamin	Δ	$K = \frac{287{\cdot}3 \,.\, 22{\cdot}1 \,.\, \Delta}{g}$
0·3589	0·196	34·7
0·6600	0·347	33·4
0·9695	0·516	34·0
	Mittel	34·0

4. Versuch bei $t = 139{\cdot}2°$ und $p = 197{\cdot}8$ mm.

Gelöst: Tribenzylamin in 21·5 g Anilin.

g Tribenzylamin	Δ	$K = \frac{287{\cdot}3 \,.\, 21{\cdot}5 \,.\, \Delta}{g}$
0·4233	0·209	30·5
0·8177	0·394	29·8
1·1026	0·528	29·6
	Mittel	30·0

Im Anschluss hieran seien noch einige Versuche mitgeteilt, die vorher bei ganz niedrigen Drucken mit Hilfe einer Gerykschen Luftpumpe ausgeführt wurden. Ein regelmässiges Sieden wurde durch Nachsaugen von Luft durch eine Glaskapillare erreicht, wie dies bei gewöhn-

[1]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl. S. 841.
[2]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl. S. 442.

lichen Vakuumdestillationen üblich ist. Es stellte sich so ein Druck von 4 bis 6 mm und eine Temperaturkonstanz innerhalb eines hundertstel Grades ein. Zur Erzielung etwas höherer Drucke (bis 30 mm) wurde durch eine entsprechend hohe Quecksilbersäule Luft nachgesogen.

Bei diesen Bestimmungen war besonders darauf zu achten, dass die Siedekapillare nicht aus einem weitern Glasrohr, sondern aus einer durchgehenden starkwandigen Kapillare ausgezogen wird. Denn das Luftvolumen zwischen dem kapillaren Teil und der Abdrosselungsstelle (durch Gummischlauch und Quetschhahn) zeigte sich als sehr schädlich und machte eine konstante Einstellung des Siedepunktes unmöglich.

5. Versuch bei $t = 90{\cdot}5°$ und $p = 29{\cdot}5$ mm.

Gelöst: Benzil ($C_{14}H_{10}O_2 = 210$) in 14·5 g Anilin.

g Benzil	Δ	$K = \frac{210 \cdot 14{\cdot}5 \cdot \Delta}{100\,g}$
0·2700	0·205	23·1
0·5655	0·410	22·1
0·8263	0·580	21·4
		Mittel 22·2

6. Versuch bei $t = 80{\cdot}0°$ und $p = 17{\cdot}5$ mm.

Gelöst: Benzil in 14·5 g Anilin.

g Benzil	Δ	$K = \frac{210 \cdot 14{\cdot}5 \cdot \Delta}{100\,g}$
0·2350	0·150	19·4
0·5500	0·350	19·4
0·7750	0·490	19·3
1·0900	0·690	19·3
		Mittel 19·4

7. Versuch bei $t = 60°$ und $p = 6$ mm.

Gelöst: Benzil in 12·8 g Anilin.

g Benzil	Δ	$K = \frac{210 \cdot 12{\cdot}8 \cdot \Delta}{100\,g}$
0·1756	0·130	19·9
0·4468	0·310	18·6
0·6456	0·440	18·3
0·8266	0·550	17·9
		Mittel 18·7

Vergleich der empirisch bestimmten Konstanten mit den berechneten:

I	II	III	IV	V
$t°$	p mm	K bestimmt	$K = \frac{M}{100} \cdot p \left(\frac{dt}{dp}\right)$	$K = \frac{0{\cdot}004343\, M T \left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)}{\log \frac{\pi}{p}}$
184·3	760·5	36·9	35·3	37·1
169·8	507·1	34·8	32·7	34·5
159·0	372·9	34·0	29·7	32·1
139·2	197·8	30·0	27·3	29·7
90·5	29·5	22·2	18·9	22·5
80·0	17·5	19·4	18·2	21·0
60·0	6·0	18·7	14·4	18·4

Die Kolumne III enthält die vorher angeführten Bestimmungen mit gelöster Substanz. Die in Kolumne IV berechneten Werte liegen

durchweg erheblich tiefer. Der Wert $\left(\frac{dt}{dp}\right)$ wurde für die ersten vier Versuche der oben gegebenen Tabelle, für die letzten drei der Kahlbaumschen Dampfspannungstabelle entnommen[1]).

Im Gegensatz hierzu schliessen sich die in Kolumne V aus den kritischen Daten berechneten Werte den empirischen Werten ziemlich befriedigend an und demonstrieren die Brauchbarkeit der allgemeinen Formel.

Die Abweichung der Werte unter IV ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass die Dämpfe nicht mehr hinreichend der einfachen Gasgleichung $p.v = RT$ gehorchen, dass also das Molekulargewicht mit dem theoretischen Wert 93 zu niedrig angesetzt ist.

Die Formel V dagegen, welche auf die kritischen Grössen zurückgreift, scheint die Abweichung von den Gasgesetzen der gesättigten Dämpfe automatisch zu korrigieren.

Früher ist allerdings die ebullioskopische Konstante des Anilins für Atmosphärendruck erheblich niedriger gefunden worden ($K = 32{\cdot}2$). Dies mag daran gelegen haben, dass bei den Versuchen mit Aussenheizung die Wärmezufuhr ungenügend gewesen ist. Dagegen gestattet die hier benutzte elektrische Innenheizung bequem die Erzeugung der zum lebhaften Sieden notwendigen Wärme, welche durch den unten geschlossenen Siedemantel auch besser zusammengehalten wird, als mit den früheren Vorrichtungen.

Nur die Waldensche Formel fällt mit dem Wert $K = 42{\cdot}3$ noch ziemlich weit ausserhalb der auf andere Weise ermittelten Werte und lässt daher die obigen Erörterungen über die Möglichkeit einer schwachen Association des flüssigen Anilins immer noch einigermassen berechtigt erscheinen.

2. Phenol.

Nach den Angaben Waldens[2]) ist der Associationsgrad des flüssigen Phenols beim Siedepunkt 1·13, nach Ramsay 1·18. Da die direkt bestimmte Verdampfungswärme des Phenols nicht bekannt ist, so ist der Quotient aus latenter Verdampfungswärme und spezifischer Kohäsion nicht unmittelbar zu erhalten. Die folgenden experimentellen Angaben weisen auf einen Wert von 120 kal. hin, sodass für $a^2 = 4{\cdot}98$ der Quotient $\frac{w}{a^2} = 24{\cdot}1$ wird. (Walden setzt die Verdampfungswärme zu 137 kal. und berechnet $\frac{w}{a^2} = 27.51$).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 603 (1888).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 189 (1909).

Eine absolute Bestimmtheit des Associationsgrades durch die festgestellten Abweichungen von den sogenannten Normalwerten ist hier noch weniger wahrscheinlich, als beim Anilin. Denn jedenfalls wächst die Unsicherheit des Rückschlusses auf den Associationsgrad mit der Grösse dieser Abweichungen.

Wie Molekulargewichtsbestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt haben[1]), ist das Phenol an sich sowohl zur Spaltung in Einzelmoleküle, als auch zu ziemlicher Association fähig.

Die folgenden über ein grösseres Druckintervall ausgedehnten ebullioskopischen Versuche weisen in ihren Ergebnissen eine grosse Analogie mit den bei Anilin erhaltenen Werten auf. Leider konnte die Berechnung der ebullioskopischen Konstanten aus den kritischen Daten nicht zum Vergleich genommen werden, da auch letztere nicht bekannt sind.

In ganz analoger Weise, wie beim Anilin beschrieben, wurde die Siedepunktskurve mit Normalthermometer aufgenommen, und hierauf mit dem Beckmannschen Thermometer an einzelnen Stellen der $\left(\frac{dt}{dp}\right)$-Wert festgestellt. Die Versuche erstreckten sich wieder von Atmosphärendruck bis unterhalb 150 mm und wurden durch Interpolation wieder auf die gleichen Drucke bezogen, wie beim Anilin.

I Druck p mm	II Celsius $t°$	III abs. Temp. T	IV $\frac{dt}{dp}$	V $K = \frac{94}{100} \cdot p \left(\frac{dt}{dp}\right)$	VI $w = \frac{RT^2}{100\,K}$
760	182·1	455·1	0·0478	34·15	120·4
700	179·2	452·2	0·0509	33·49	121·2
650	176·5	449·5	0·0538	32·87	122·0
600	173·7	446·7	0·0571	32·20	123·0
550	170·7	443·7	0·0612	31·64	123·5
500	167·4	440·4	0·0662	31·11	123·8
450	164·0	437·0	0·0720	30·46	124·2
400	160·2	433·2	0·0794	29·85	124·8
350	156·1	429·1	0·0886	29·15	125·4
300	151·3	424·3	0·0995	28·06	127·4
250	146·0	419·0	0·1163	27·33	127·5
200	139·8	412·8	0·1410	26·51	127·6
150	132·1	405·1	0·1820	25·66	126·9

Mit gelöster Substanz wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

[1]) Bruni, Tables annuelles I, 286 (1910).

1. Versuch bei $t = 182{\cdot}2°$ und $p = 761{\cdot}5$ mm

Gelöst: Tribenzylamin ($C_{21}H_{21}N = 287{\cdot}3$) in 20·6 g Phenol.

g Tribenzylamin	Δ	$K = \frac{287{\cdot}3 \,.\, 20{\cdot}6 \,.\, \Delta}{100\ g}$
0·3153	0·190	35·7
0·6249	0·380	36·0
0·9484	0·581	36·3
		Mittel 36·0

2. Versuch bei $t = 163{\cdot}8°$ und $p = 447{\cdot}7$ mm

Gelöst: Tribenzylamin in 20·36 g Phenol.

g Tribenzylamin	Δ	$K = \frac{287{\cdot}3 \,.\, 20{\cdot}36 \,.\, \Delta}{100\ g}$
0·3105	0·177	33·3
0·6479	0·366	33·0
0·9787	0·554	33·1
		Mittel 33·1

3. Versuch bei $t = 149{\cdot}4°$ und $p = 286{\cdot}3$ mm

Gelöst: Tribenzylamin in 16·7 g Phenol.

g Tribenzylamin	Δ	$K = \frac{287{\cdot}3 \,.\, 16{\cdot}7 \,.\, \Delta}{100\ g}$
0·3560	0·235	31·7
0·7301	0·468	30·8
1·0862	0·695	30·7
		Mittel 31·1

Ausserdem wurde in der beim Anilin beschriebenen Weise versucht, bei ganz niedrigen Drucken (6 mm) eine Konstantenbestimmung durchzuführen. Es gelang nur bei peinlichem Ausschluss jeder Feuchtigkeit, konstante Werte zu erhalten. Deshalb musste die durch die Kapillare nachgesaugte Luft trotz ihrer geringen Menge ein mit Phosphorpentoxyd beschicktes Rohr passieren.

4. Versuch bei $t = 64{\cdot}7°$ und $p = 6$ mm

Gelöst: Benzil ($C_{14}H_{10}O_2 = 210$) in 17 g Phenol.

g Benzil	Δ	$K = \frac{210 \,.\, 17 \,.\, \Delta}{100\ g}$
0·3372	0·180	19·1
0·5952	0·320	19·2
0·0932	0·515	20·4
		Mittel 19·6

Vergleich der empirisch bestimmten Konstanten mit den berechneten:

I $t°$	II p mm	III K bestimmt	IV $K = \frac{M}{100} \cdot p \left(\frac{dt}{dp}\right)$
182·2	761·5	36·0	34·2
163·8	447·7	33·1	30·4
149·4	286·3	31·1	27·8
64·7	6	19·6	20·9

Die mit gelöster Substanz bestimmten Werte (Kolumne III) liegen (ausser dem letzten Wert bei 6 mm) wieder höher als die berechneten

Werte. Der Grund für die Abweichung kann wieder in der Unsicherheit darüber gesehen werden, ob das Molekulargewicht des gesättigten Phenoldampfes in aller Strenge dem theoretischen Werte 94 entspricht. Zur Berechnung des letzten Wertes bei 6 mm wurde die Grösse $\left(\frac{dt}{dp}\right)$ durch Interpolation aus der Kahlbaumschen Tabelle festgestellt[1]).

Wie schon erwähnt, kann die Diskussion der Resultate beim Phenol nicht soweit geführt werden, wie beim Anilin, weil zum Vergleich die Werte der kalorisch bestimmten Verdampfungswärme und der kritischen Daten fehlen.

Zur weiteren Kontrolle der Übereinstimmung zwischen den empirisch gefundenen und den berechneten Werten der ebullioskopischen Konstanten wurden noch, in kürzerer Form, zwei besonders hoch siedende organische Lösungsmittel, Naphtalin und Diphenyl, untersucht.

3. Naphtalin.

Zur Vorausberechnung der ebullioskopischen Konstanten stehen beim Naphtalin zunächst die kritischen Daten zur Verfügung[2]). Die Formel $K = \frac{0{\cdot}004343 \,.\, M \,.\, T\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)}{\log \frac{\pi}{p}}$ liefert den Wert $K = 57{\cdot}9$, wenn gesetzt wird: $M = 128{\cdot}06$, $T = 491$, $\Theta = 741{\cdot}2$, $\pi = 39{\cdot}2$.

Zur Anwendung der Formel $K = \frac{M}{100} \cdot p \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)$ wurde $\frac{dt}{dp}$ für Atmosphärendruck mittels Manostat bestimmt.

p mm	$\frac{dt}{dp}$	$K = \frac{128{\cdot}06}{100} \cdot p \left(\frac{dt}{dp}\right)$
673·1	0·0631	54·39
707·5	0·0616	55·81
740·8	0·0612	58·06
760	—	58·8

Der letzte Wert $K = 58{\cdot}8$ für 760 mm ergibt sich graphisch aus den 3 vorhergehenden.

Die Trouton-Nernstsche Formel liefert:

$$K = M \,.\, T \,.\, \frac{1}{479 \log T - 0{\cdot}353\, T} = 56{\cdot}4$$

[1]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl. S. 392.
[2]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl. S. 445.

Mit gelöster Substanz wurden die folgenden Bestimmungen vorgenommen.

1. Versuch bei $t = 218{\cdot}5°$ und $p = 763$ mm

Gelöst: Lophin ($C_{21}H_{16}N_2 = 296{\cdot}1$) in 15·2 g Naphtalin.

g Lophin	Δ	$K = \frac{296{\cdot}1 \,.\, 15{\cdot}2 \,.\, \Delta}{100\,g}$
0·0897	0·117	58·7
0·1858	0·241	58·4
0·2818	0·361	57·7
0·4148	0·528	57·3
	Mittel:	58·0

2. Versuch bei $t = 200°$ und $p = 530$ mm

Gelöst: Lophin in 15·9 g Naphtalin.

g Lophin	Δ	$K = \frac{296{\cdot}1 \cdot 15{\cdot}9 \,.\, \Delta}{100\,g}$
0·1070	0·116	51·0
0·2052	0·221	50·7
0·3140	0·342	51·3
0·4407	0·478	51·1
	Mittel:	51·0

3. Versuch bei $t = 180°$ und $p = 315$ mm

Gelöst: Lophin in 12·9 g Naphtalin.

g Lophin	Δ	$K = \frac{296{\cdot}1 \,.\, 12{\cdot}9 \,.\, \Delta}{100\,g}$
0·0926	0·112	46·2
0·1837	0·221	45·9
0·3557	0·430	46·2
0·5346	0·652	46·4
	Mittel:	46·2

4. Versuch bei $t = 160°$ und $p = 172$ mm

Gelöst: Lophin in 14·55 g Naphtalin.

g Lophin	Δ	$K = \frac{296{\cdot}1 \,.\, 14{\cdot}55 \,.\, \Delta}{100\,g}$
0·1062	0·989	40·1
0·2124	0·197	40·0
0·3167	0·292	39·7
0·4426	0·413	40·2
	Mittel:	40·0

Zusammenstellung (Naphtalin).

I	II	III	IV	V	VI
Druck p mm	Celsius $t°$	abs. Temp. T	K bestimmt	$K = \frac{M}{100} \cdot p \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)$	$K = \frac{0{\cdot}004343\,M \,.\, T\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)}{\log \frac{\pi}{p}}$
763	218·5	491·5	58·0	58·8	57·9
530	200	473	51·0	—	54·4
315	180	453	46·2	—	49·6
172	160	433	40·0	—	44·8

Gegenüber der vorzüglichen Übereinstimmung bei Atmosphärendruck bleiben die bei niedrigeren Drucken bestimmten Werte (Kolumne IV) merklich kleiner als die in Kolumne VI aus den kritischen Daten berechneten Werte. Vielleicht liegt dies daran, dass bei der hohen Siedetemperatur das Sieden nicht lebhaft genug unterhalten wurde.

Für Atmosphärendruck dagegen scheint die Konstante bis auf

wenige Prozente sicher zu stehen. Wenn wir 58 annehmen, so ergibt sich die bisher noch nicht kalorisch bestimmte Verdampfungswärme:

$$w = \frac{RT^2}{100K} = 82{\cdot}5.$$

4. Diphenyl.

Die Formel $K = \dfrac{0{\cdot}004343 \,.\, M \,.\, T\left(1 - \dfrac{T}{\Theta}\right)}{\log \dfrac{\pi}{p}}$ liefert den Wert $K = 73{\cdot}6$, wenn gesetzt wird: $M = 154{\cdot}08$, $T = 527{\cdot}9$, $\Theta = 768.6$, $\pi = 31{\cdot}8$ Atm.[1]).

Zur Anwendung der Formel $K = \dfrac{M}{100} \cdot p\left(\dfrac{dt}{dp}\right)$ wurde der Wert $\dfrac{dt}{dp}$ in der Nähe des Atmosphärendruckes bestimmt.

p mm	$\frac{dt}{dp}$	$K = \frac{154{\cdot}08}{100} \cdot p\left(\frac{dt}{dp}\right)$
694·7	0·0634	67·9
737·9	0·0617	70·2
760	—	71·3

Der letzte Wert $K = 71{\cdot}3$ für 760 mm folgt graphisch aus den beiden vorhergehenden.

Die Trouton-Nernstsche Formel liefert:

$$K = M \,.\, T \cdot \frac{1}{479 \log T - 0{\cdot}353\, T} = 72{\cdot}8.$$

Mit gelöster Substanz wurden die folgenden Bestimmungen vorgenommen:

1. Versuch bei $t = 254°$ und $p = 754$ mm

Gelöst: Lophin in 14·9 g Diphenyl.

g Lophin	Δ	$K = \frac{296{\cdot}1 \,.\, 14{\cdot}9 \,.\, \Delta}{100\,g}$
0·0886	0·139	69·2
0·1894	0·302	70·3
0·3146	0·511	71·7
0·4510	0·729	71·3
		Mittel: 70·6

[1]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl. S. 443.

2. Versuch bei $t = 230°$ und $p = 458$ mm

Gelöst: Lophin in 14·9 g Diphenyl.

g Lophin	Δ	$K = \frac{296 \cdot 1 \,.\, 14 \cdot 9 \,.\, \Delta}{100\,g}$
0·0993	0·150	66·6
0·1944	0·293	66·5
0·3380	0·491	64·1
0·4807	0·690	63·3
	Mittel:	65·1

3. Versuch bei $t = 200°$ und $p = 188$ mm

Gelöst: Lophin in 15·0 g Diphenyl

g Lophin	Δ	$K = \frac{296 \cdot 1 \cdot 15 \cdot 0 \,.\, \Delta}{100\,g}$
0·1008	0·133	58·6
0·2206	0·305	61·4
0·3438	0·472	61·0
0·4922	0·669	60·4
	Mittel:	60·4

Zusammenstellung (Diphenyl).

I	II	III	IV	V	VI
Druck p mm	Celsius $t°$	abs. Temp. T	K bestimmt	$K = \frac{M}{100} \cdot p \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)$	$K = \frac{0{\cdot}004343 \,.\, M \,.\, T\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)}{\log \frac{\pi}{p}}$
754	254	527	70·6	71·0	73·6
458	230	503	65·1	—	67·5
188	200	473	60·4	—	58·5

Die Übereinstimmung der mit gelöster Substanz gefundenen Werte (Kolumne IV) und der theoretisch berechneten kann als befriedigend angesehen werden.

Wenn man die ebullioskopische Konstante des Diphenyls zu 71 annimmt, folgt als Wert für die bisher noch nicht kalorisch bestimmte Verdampfungswärme bei Atmosphärendruck:

$$w = \frac{RT^2}{100\,K} = 77{\cdot}9.$$

Zusammenfassung.

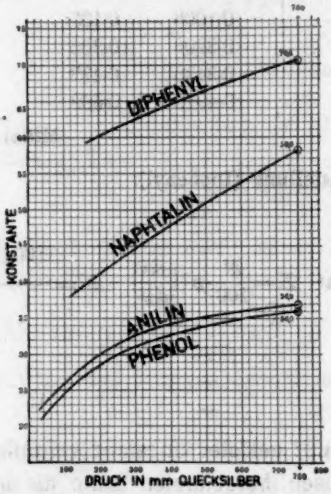
Anilin und Phenol wurden in ihrem ebullioskopischen Verhalten einander sehr ähnlich gefunden. Die ebullioskopischen Konstanten liegen auch bei verminderten Drucken einander ziemlich nahe. Gegenüber den mit gelöster Substanz ermittelten Werten zeigen nur die Werte der Waldenschen Formel eine sehr beträchtliche Abweichung, welche beim Phenol noch erheblich grösser ist, als beim Anilin. Dies entspricht einem stärkeren Associationsgrad beim Phenol. Es deutet aber manches daraufhin, dass auch das Anilin nicht in strengem Sinne normal ist und eventuell ebenfalls, wenn auch schwächer associiert ist.

Naphtalin und Diphenyl wurden weniger ausführlich behandelt. Die mit gelöster Substanz ermittelten Werte geben befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie.

Auch bei diesen hochsiedenden Lösungsmitteln hat sich die Be-

rechnung der ebullioskopischen Konstanten aus den kritischen Daten nach den kürzlich aufgestellten Formeln als brauchbar erwiesen.

Über die Änderung der empirisch gefundenen Konstanten mit dem Druck gibt folgendes Kurvenbild einen Überblick:



Anilin, Phenol, Naphtalin, Diphenyl. Änderung der ebullioskopischen Konstante mit dem Druck.

Für Atmosphärendruck sind die empirisch gefundenen und die berechneten Werte nochmals in folgender Tabelle zusammengestellt:

Lösungsmittel	Siedepunkt	Konstante neu bestimmt	Verdampfungswärme $w = \frac{RT^2}{100K}$	$K = \frac{M}{100} \cdot p \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)$	$K = \frac{0{\cdot}004343\,MT\left(1-\frac{T}{\theta}\right)}{\log\frac{\pi}{p}}$	$K = \frac{M \cdot T}{479 \log T - 0{\cdot}353\,T}$	$K = \frac{0{\cdot}0004315\,T^2}{a^2}\log$
Anilin	184·3	36·9	(112·5)	35·27	37·1	38·2	42·3
Phenol	182·1	36·0	(120·2)	34·15	—	38·4	47·6
Naphtalin	218	58·0	(82·5)	58·8	57·9	56·4	—
Diphenyl	254·9	70·6	(78)	71·3	73·6	72·8	—

Die in dieser Tabelle verzeichneten Verdampfungswärmen sind diejenigen, welche aus den empirischen Konstanten berechnet wurden.

Anmerkung. Nach Abschluss vorliegender Arbeit werden wir auf Veröffentlichungen W. Kistiakowskys aufmerksam gemacht, der schon vor Walden die Gleichung $\frac{Ma^2}{T} = \text{konst.}$ aufgestellt hat. Angaben hierüber befinden sich in den Abhandlungen W. Kistiakowskys (Ann. de l'Inst. Pol. St. Petersburg, **1**, 441 (1904), Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 513 (1906), Journal der russ. physikal. Ges. **55**, 782 (1913) bei Dutoit und Mojoin (Journal de Chimie Physique **7**, 169 (1909) sowie bei Walden selbst (Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 191 (1909), **80**, 256 (1912), **82**, 304 (1913).

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, den 15. Juli 1914.

Bücherschau.

Die Misserfolge der Photographie und die Mittel zu ihrer Beseitigung (photographisches Fehlerbuch) von H. Müller, I. Teil; Negativverfahren. 4. verbesserte und vermehrte Auflage; Enzyklopädie der Photographie Heft 7; 113 Seiten. Halle a. S., Wilh. Knapp 1913. Preis M. 2.—.

Der Inhalt des vorliegenden Büchleins ist durch seinen Titel vollkommen ausreichend angegeben. Es ist durchaus praktisch gehalten und gibt für die verschiedenen Fehler die Handgriffe zu ihrer Vermeidung an. Bei der beständig zunehmenden Anwendung, welche die photographischen Methoden auch in unserer Wissenschaft erfahren, wird dem Anfänger ein derartiger praktischer Ratgeber willkommen sein, und er wird in dem vorliegenden Büchlein wohl für die vorkommenden Unfälle überall Rat und Trost finden. *W. O.*

Die chemische Analyse, herausgegeben von B. M. Margosches, Bd. XVII/XVIII. Die Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons und Zinns und ihre Trennung von den andern Elementen von H. Wölbling. 377 Seiten. Ferd. Enke, Stuttgart 1914. Preis M. 13.—.

Gelegentlich der Anzeige der ersten Teile dieses wertvollen Gesamtunternehmens wurde dessen Charakter und besondere Beschaffenheit eingehend genug beschrieben, um eine Wiederholung an dieser Stelle entbehrlich zu machen. Es erübrigt daher nur, den sehr schnellen Fortschritt zu konstatieren, den der energische Herausgeber in seinem Werk durchzuführen verstanden hat. Stichproben des vorliegenden Bandes ergaben, dass die Bearbeitung des Problems in erfreulich moderner Weise erfolgt ist, und das auch anscheinend die Literatur mit grosser Vollständigkeit Verwertung gefunden hat. Die Zweckmässigkeit jener redaktionellen Massnahme, das gesamte ungeheure Material in entsprechende einzelne Kapitel zu teilen und diese selbständig bearbeitet in den Handel zu bringen, erweist sich an dem vorliegenden Beispiel von neuem aus dem Umstand, dass die einigermassen vollständige Bearbeitung dieses doch recht speziellen Falles fast 400 Seiten des sehr grossen Oktavformates beansprucht hat. *W. O.*

Textbook of Chemistry by W. A. Noyes; New York. XV + 602 Seiten. H. Holt & Co. 1913.

Die besondere Lehrbegabung des Verfassers ist durch sein weitverbreitetes Lehrbuch der organischen Chemie wohlbekannt, und es war deshalb für den Berichterstatter interessant, zu sehen, wie sich dieser hervorragende Lehrer mit dem Problem des elementaren Lehrbuchs der anorganischen Chemie abgefunden hat, dem auch der Berichterstatter einen nicht geringen Teil seiner Arbeit gewidmet hat. Das Ergebnis darf als durchaus erfreulich bezeichnet werden. Auch von dem ausgeprägt pädagogischen Standpunkt des Autors aus hat es sich nicht nur als wünschenswert, sondern auch als zweckmässig erwiesen, ein sehr viel erheb-

licheres Stück moderner Chemie bereits in den elementaren Unterricht hineinzubringen, als dies vor einem Jahrzehnt noch von bewährten, d. h. in andern Anschauungen gross gewordenen Lehrern für möglich und zulässig gehalten wurde. Und obwohl inzwischen die seinerzeit vom Berichterstatter versuchte gründliche Modernisierung des elementaren Unterrichts von der Mehrzahl der Fachgenossen so weit als gelungen anerkannt worden ist, dass gegenwärtig ein elementares Lehrbuch der Chemie ohne solchen modernen Charakter als unmöglich erscheint, unterscheiden sich doch die verschiedenen Autoren recht weitgehend durch die Auffassung der neuen Fortschritte und durch das Mass, in welchem diese im Unterricht zur Geltung gebracht werden.

Das vorliegende Werk kann in solchem Sinne als erfreulich durch einen recht bedeutenden Prozentgehalt an neuen Gedanken bezeichnet werden. Insbesondere ist gegenwärtig die Einführung der atomistischen Theorie als einer wissenschaftlich bewiesenen Auffassung völlig gerechtfertigt, wenn auch der Lehrer nicht unterlassen sollte, auf die davon abhängige Begründung der stöchiometrischen Grundgesetze auf das experimentelle Gesetz der integralen Reaktionen hinzuweisen.

Als eine Unvollkommenheit empfindet der Berichterstatter an dem vorliegenden Werke dagegen den Umstand, dass nicht die gegenseitige Umwandlung der Formarten mit entsprechender Einführung des Phasenbegriffes als ein allgemeinstes und daher an den Anfang zu stellendes Kapitel der Chemie eingeführt worden ist, sondern dass die entsprechenden Tatsachen nach alter Weise bei der Beschreibung einzelner Stoffe insbesondere des Wassers zur Sprache gebracht worden sind. Die begriffliche Vereinfachung und Klärung des chemischen Lehrgebäudes, welche durch die Erörterung der allen Stoffen gemeinsamen Reaktion des Schmelzens, Verdampfens usw. gewonnen werden kann, ist so gross, dass es wohl nur dieses Hinweises bedürfen wird, um den pädagogisch so feinfühligen Verfasser des vorliegenden Werkes auf den richtigen Weg zu führen. *W. O.*

Die elektrochemischen Patentschriften der vereinigten Staaten von Amerika, Auszüge aus den Patentschriften von P. Ferchland. Monographien über angewandte Elektrochemie, XLIV. Band. 2. Band: Elektrolyse. 201 Seiten. Halle a. S., Wilh. Knapp 1914. Preis M. 18.—.

Durch diese fleissige Arbeit, der eine Anzahl ähnlicher vorausgegangen sind, die sich auf die Patentschriften der andern Kulturstaaten beziehen, besorgt der Verfasser die literarische Grundlage nicht allein zu weitern Verbesserungsbestrebungen auf dem Gebiete, sondern zu einer erschöpfenden wissenschaftlichen Behandlung des Problems überhaupt. Denn heute ist ein nicht unerheblicher Teil der wissenschaftlichen Fortschritte in unserer Wissenschaft in den Patentschriften enthalten. Freilich muss bei der gegenwärtigen im wesentlichen unsozialen Auffassung des Patentrechtes, nach welchem die Interessen der Allgemeinheit gegenüber den privatwirtschaftlichen Interessen der Erfinder und sonstigen Patentinhaber durchaus zu kurz kommen, bei der wissenschaftlichen Benutzung von Patentschriften die grösste Vorsicht angeraten werden. Denn diese haben gerade infolge jener schiefen sozialen Orientierung der Angelegenheit häufig mehr die Aufgabe, den patentierten Vorgang zu verschleiern als ihn genau darzustellen. Demgegenüber liegt es nicht nur im Interesse der Wissenschaft, sondern auch im Interesse unseres sozialen Wirtschaftslebens, dass das gesetzlich festgelegte Kriterium einer

genügenden Patentschrift, dass nämlich nach den dort gemachten Angaben jeder Fachmann imstande sein soll, den Prozess sicher und gut auszuführen, künftig weit schärfer als bisher zur unumgänglichen Bedingung einer Patenterteilung gemacht wird. Denn der Patentschutz ist nur eine Belohnung des Erfinders für die Mitteilung seiner Erfindung an die Allgemeinheit und hat keinen Sinn, wenn dieser soziale Gesichtspunkt nicht gewahrt wird. *W. O.*

Sammlung von Abhandlungen über Abgase und Rauchschäden, unter Mitwirkung von Fachleuten herausgegeben von Prof. H. Wislicenus, Tharandt bei Dresden, Heft 8; Clemens Winklers Vorträge und Abhandlungen über Abgase und Rauchschäden, herausgegeben von O. Brunck; 90 Seiten. Berlin, Paul Parey 1913. Preis M. 3.—.

Der Herausgeber dieser Sammlung hat das Problem, das durch den Titel begrenzt ist, zu einer Hauptaufgabe seiner wissenschaftlichen Tätigkeit gemacht und bereits ein ausgiebiges und wertvolles Material über diese, bei der zunehmenden Industrialisierung Deutschlands beständig wichtiger werdende Frage gesammelt. Wie das für einen modernen Menschen natürlich ist, konnte er sich nicht mit der experimentellen Arbeit begnügen, sondern organisierte die methodische Erfahrung des Problems durch eine entsprechende literarische Unternehmung, zu der das vorliegende Heft gehört. Es bringt eine Reihe von Mitteilungen des verdienten frühern Chemikers der Freiberger Bergakademie, an welcher Anstalt diese Probleme nicht nur theoretische, sondern auch sehr intensive praktische Bedeutung gewonnen hatten, und ergänzt somit das Bild des gegenwärtigen Standes der Angelegenheit durch die allgemeine Zugänglichmachung wichtiger geschichtlicher Grundlagen. *W. O.*

Analytische Chemie des Methylalkohols von H. Bauer; Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von W. Herz, Band XX. 74 Seiten. Stuttgart, Ferd. Enke 1913. Preis M. 3.—.

Man wundert sich auf den ersten Blick, dass ein so besonderer Gegenstand wie die analytische Chemie des Methylalkohols ein stattliches Heftchen von mehr als vier Bogen erfordern kann. Man überzeugt sich aber bei der Durchsicht bald, dass in der Tat der Gegenstand unerwartet mannigfaltige Seiten darbietet. Erinnert man sich ferner der rätselhaften schweren Vergiftungserscheinungen, die vor Jahr und Tag in Berlin beobachtet wurden, und die sich als Folgen der Substitution von Methylalkohol für Äthylalkohol zu Genusszwecken herausstellten, so bringt man sich zum Bewusstsein, dass der Gegenstand auch hinreichende praktische Bedeutung hat, um in solcher ausführlichen Weise behandelt zu werden. *W. O.*

Moderne Probleme der Physik, Vorträge von H. Sieveking; Braunschweig. 146 Seiten. Vieweg & Sohn, 1914. Preis geh. M. 4.50, geb. M. 5.50.

Diese Vorträge beziehen sich auf Elektronentheorie, Radioaktivität, Röntgenstrahlen, Neuere Elektrodynamik und Relativitätsprinzip, Fortschritte der Thermodynamik, Plancks modifizierte Strahlungstheorie. Sie sind von einem Physiker für Chemiker gehalten worden und bringen daher in erster Linie die experimentellen Unterlagen der angegebenen Fortschritte. Indessen hat der Verfasser doch nicht

sich auf eine bloss populäre Darstellung beschränken wollen und benutzt gelegentlich die Hilfsmittel der höhern Mathematik mit Einschluss der Vektorrechnung. Wem es also um eine gleichzeitig zugängliche und doch ernsthafte Einführung in diese Kapitel zu tun ist, deren Bedeutung auch für den reinen Chemiker täglich zunimmt, wird sich durch das vorliegende Büchlein zufriedengestellt finden.

W. O.

The Nature of Enzyme Action by W. M. Bayliss. 3. Auflage. 180 Seiten. Longmans, Green & Co. London 1914. Price 5/-net.

Die wissenschaftliche Entwicklung des Problems der Enzyme hat in den letzten Jahren sehr schnelle Fortschritte gemacht, nachdem durch die Einbeziehung dieser bis dahin als völlig rätselhaft angesehenen Stoffe unter den allgemeinen Begriff der Katalysatoren der Weg zu ihrer wissenschaftlichen Bearbeitung eröffnet worden war. Dementsprechend ist der ersten Auflage gegenüber, die an dieser Stelle vor einigen Jahren angezeigt worden ist, die vorliegende dritte fast auf den doppelten Umfang angewachsen, während sie gleichzeitig inhaltlich auch nicht unerhebliche Veränderungen entsprechend dem grossen Fortschritt bezüglich des Beobachtungsmaterials, wie auch seiner sachgemässen Kritik erfahren hat. Der Verfasser hebt mit besonderer Genugtuung hervor, dass seine Auffassung von der besondern Wichtigkeit der Oberflächenerscheinungen auch bei dieser Gruppe von fundamentalen Vorgängen im Organismus zunehmend zur Geltung gekommen sei. Dies ist zweifellos zuzugeben und entspricht durchaus der geschwind wachsenden Bedeutung, welche die Kolloidchemie für die gesamte chemische Wissenschaft wie auch für die Biologie gewinnt. Hierbei ist bemerkenswert, wie besonders eng in dem vorliegenden Falle die reine und die angewandte Wissenschaft miteinander verbunden bleiben. Denn auch für die reine Biologie spielt ja die Chemie die Rolle einer angewandten Wissenschaft.

W. O.

Intermetallic Compounds by C. H. Desch, VI + 116 Seiten, London, Longmans, Green & Co. 1914, Monographs on Inorganic & Physical Chemistry, edited by A. Findlay; Price 3/-net.

Dies ist ein kurzer und tunlichst elementar gehaltener Überblick über das weite und tatsachenreiche Gebiet der Metallographie, welcher zur Einleitung in diese Probleme sehr wohl geeignet ist. Die Schrift enthält nach einer Einleitung Kapitel über: thermische Analyse, mikroskopische Struktur, die Isolierung von Verbindungen, natürlich vorkommende Metallverbindungen, physikalische Eigenschaften, die Existenz von Metallverbindungen im flüssigen Zustande, die Beziehungen der Metallverbindungen zu Carbiden, Siliciden usw., ternären Verbindungen. Der Verfasser hat durch ein ausführliches Lehrbuch der Metallographie bereits seine Kompetenz für die Angelegenheit erwiesen, und da in dem vorliegenden Falle sachgemäss das kleine Buch nach dem grossen geschrieben ist, so kommen jenem alle die Vorteile zugute, welche sich in dem Gehirn des Bearbeiters durch die vorausgegangene Notwendigkeit eingehender Beschäftigung mit den Einzelheiten zu entwickeln pflegen.

W. O.

Die Leitfähigkeit der Säuren in absolutem und wasserhaltigem Alkohol. I[1]).

Von

Heinrich Goldschmidt.

[Nach Versuchen von **Jens Schjerve** und **Max E. Feigl**[2]).]

(Eingegangen am 13. 7. 14.)

Meine reaktionskinetischen Arbeiten über die Esterbildung in alkolischen Lösungen bei Anwesenheit einer als Katalysator wirkenden Säure haben, wie schon mehrfach dargelegt, eine Beziehung zwischen der Veresterungsgeschwindigkeit und dem Dissociationsgrad des Katalysators ergeben. Um diese Beziehung quantitativ festzulegen, muss der Dissociationsgrad der als Katalysatoren wirkenden Säuren möglichst genau bekannt sein. Für methylalkoholische Lösungen habe ich in Gemeinschaft mit A. Thuesen derartige Untersuchungen ausgeführt und vor zwei Jahren veröffentlicht[3]). Die Leitfähigkeit von Säuren in Äthylalkohol habe ich bereits 1908 mit Olaf Udby zu untersuchen begonnen[4]). Später wurde von demselben Mitarbeiter die Trichlorbuttersäure eingehender untersucht[5]). In den letzten Jahren habe ich dann eine Reihe von Leitfähigkeitsmessungen ausführen lassen, deren Resultate im folgenden mitgeteilt werden.

1. Versuchsanordnung und Reinigung des Alkohols.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie bei der Untersuchung der Lösungen in Methylalkohol. Die Leitfähigkeitsmessungen geschahen in einem durch einen eingeschliffenen Stopfen verschliessbaren Gefässe

[1]) Eine kurze Übersicht über die hier mitgeteilte Arbeit habe ich in einem am 23. Mai 1914 auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Leipzig gehaltenen Vortrag gegeben [Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 473 (1914)].

[2]) Die von Herrn stud. Schjerve (1912/13) ausgeführten Versuche sind mit (S.), die von Herrn Ing. Feigl ausgeführten (1913/14) mit (F.) bezeichnet.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 30 (1912).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 4 (1909).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 627 (1910).

mit schwach platinierten Platinelektroden. Die Versuchstemperatur war immer 25°. Die grösste Sorgfalt musste auf die Reinigung des Alkohols verwendet werden. Die von v. Winkler vorgeschlagene Methode, den Alkohol mit metallischem Calcium zu entwässern, führt zwar zu wasserfreiem Alkohol, gleichzeitig wird derselbe aber durch Ammoniak, das vom Calciumnitrid herrührt, verunreinigt, wie ich schon gelegentlich der Versuche mit Methylalkohol erwähnt habe. Die Entfernung des Ammoniaks durch Destillation über Sulfanilsäure, die bei Methylalkohol gute Dienste leistete, erfordert bei Äthylalkohol mehrfache Wiederholung, wodurch leicht wieder Wasser in den Alkohol kommen kann. Ich habe darum das Verfahren dahin modifiziert, dass gewöhnlicher 95 %iger Alkohol zuvörderst nach den Angaben von Kailan durch Kalk von der grössten Menge des Wassers befreit wurde. Lässt man den Alkohol längere Zeit über Kalk stehen, so kann (dies glückt aber nicht jedesmal) schon nach der ersten Destillation der Wassergehalt bis zu 0·006-norm. herabgesunken sein. Bei der zweiten Behandlung mit Kalk kann man, namentlich, wenn man ein Kupfergefäss mit eingeschliffenem Kupferkühler anwendet, also Kork ausschliesst, bis zu einem Alkohol von 0·003-norm. Wassergehalt kommen. Sollte der Alkohol völlig wasserfrei sein, so wurde das Produkt der einmaligen Kalkbehandlung mit Calcium entwässert. Dazu nimmt man am besten nicht Calciumgries, sondern Calcium in Stangenform. Die Stangen werden, am besten auf der Drehbank, von der äussern Schicht befreit, das blanke Metall wird in erbsengrosse Stücke geschnitten und in den Alkohol eingetragen. Es genügt, das Zehnfache der dem Wassergehalt entsprechenden Menge zu nehmen, die bei derartigen hochentwässerten Alkoholen recht klein ist (bei 0·006-norm. Alkohol 0·12 g per Liter Alkohol). Während des Kochens unter Rückfluss wird mehrere Stunden lang ein kräftiger, durch Überleiten über Natriumdraht getrockneter Luftstrom durch den Dampfraum geleitet, um das noch in Spuren vorhandene Ammoniak zu entfernen. Die Prüfung des Alkohols auf seinen Wassergehalt kann durch die Geschwindigkeitsmessung der Esterifikation von Phenylessigsäure mit 0·1-norm. Salzsäure, durch die Leitfähigkeitsmessung einer 0·1-norm. Pikrinsäurelösung oder einer 0·1-norm. *HCl*-Lösung geschehen. Die letztgenannte Bestimmungsmethode ist zugleich die beste Methode zur Konstatierung eines Ammoniakgehaltes. Man führt eine ganze Verdünnungsreihe aus. Ist Ammoniak vorhanden, so bemerkt man bei den stärksten Verdünnungen ein Zurückgehen der Werte für λ_v. Die spezifische Leitfähigkeit des Alkohols lag in der Regel um 0·0000002.

2. Die Leitfähigkeit der Chlorwasserstofflösungen in absolutem und wasserhaltigem Alkohol.

Die Bereitung der Chlorwasserstofflösungen muss bei Anwendung von absolutem Alkohol unter Eiskühlung und sehr langsamem Einleiten des Chlorwasserstoffs in geschlossene, mit Glashähnen versehene Gefässe vor sich gehen, um Esterifikation und Anziehen der Luftfeuchtigkeit zu vermeiden.

Tabelle 1.

Leitfähigkeit von *HCl* in absolutem Alkohol. (S.)

v	λ_v I	λ_v II	λ_v III	λ_v Mittel	Δ	γ
5	29·64	—	—	9·6	5·4	0·333
10	35·14	34·86	34·86	35·0	5·4	0·393
20	40·56	40·42	40·10	40·4	5·9	0·454
40	46·60	46·44	46·24	46·3	6·4	0·520
80	52·38	52·98	52·77	52·7	6·3	0·592
160	58·43	59·42	59·20	59·0	6·3	0·663
320	65·15	65·57	65·12	65·3	5·1	0·734
640	70·72	70·66	69·89	70·4	3·8	0·791
1280	74·18	74·24	73·98	74·2	2·7	0·834
2560	76·88	—	—	76·9		0·864

Die Berechnung von λ_∞ erfolgte mittels der bekannten Formel von Kohlrausch:

$$\lambda_\infty = \lambda_v + a\sqrt[3]{c}.$$

Dazu wurden die λ_v-Werte von $v = 160$ an benutzt und λ_{160} und λ_{640}, λ_{320} und λ_{1280}, λ_{640} und λ_{2560} kombiniert. Daraus ergab sich:

$\lambda_{160} - \lambda_{640}$	$\lambda_\infty = 89{\cdot}8$
$\lambda_{320} - \lambda_{1280}$	$\lambda_\infty = 89{\cdot}4$
$\lambda_{640} - \lambda_{2560}$	$\lambda_\infty = 89{\cdot}0$
	Mittel $\lambda_\infty = 89{\cdot}4$

Ich habe, da die Dezimale unsicher ist, $\lambda_\infty = \mathbf{89}$ gewählt. Die unter γ angeführten Dissociationsgrade sind mit dieser Zahl berechnet. λ_∞ für Chlorwasserstoff in äthylalkoholischer Lösung ist also beträchtlich höher, als ich früher angenommen hatte (74·3), und noch viel höher, als die von Lapworth und Partington[1]) angegebene Zahl (66·5). Die Dissociationsgrade fallen daher bedeutend kleiner aus, als früher angenommen wurde.

In der folgenden Tabelle sind die Leitfähigkeiten in wasserhaltigen Alkoholen (Normalität des Wassers $= n$) angeführt. Mit Ausnahme der Reihen mit $n = 0{\cdot}05$ und $n = 3$, die nur einmal ausgeführt wurden,

[1]) Journ. Chem. Soc. London, **99**, 1419 (1911).

sind die Werte von λ_v das Mittel aus zwei, mitunter auch von drei Versuchsreihen. Unter γ finden sich die Dissociationsgrade, die Quotienten aus λ_v und dem zugehörigen λ_∞.

Tabelle 2.

Leitfähigkeit von *HCl* in Alkoholen mit dem Wassergehalt n. (S.)

v	$n = 0{\cdot}028$		$n = 0{\cdot}05$		$n = 0{\cdot}1$		$n = 0{\cdot}2$	
	λ_v	γ	λ_v	γ	λ_v	γ	λ_v	γ
10	32·0	0·426	30·4	0·439	27·5	0·444	24·2	0·432
20	36·2	0·482	34·3	0·495	30·7	0·495	27·4	0·487
40	40·9	0·545	38·5	0·556	34·6	0·558	31·2	0·557
80	46·2	0·615	43·2	0·623	38·9	0·627	35·0	0·625
160	51·3	0·683	47·9	0·691	43·1	0·695	38·9	0·694
320	56·1	0·747	52·1	0·752	46·9	0·756	42·3	0·755
640	60·0	0·799	55·8	0·805	50·1	0·808	45·2	0·807
1280	63·2	0·842	58·5	0·844	52·6	0·848	47·4	0·846
2560	65·6	0·874	60·2	0·869	54·3	0·876	48·9	0·873
	$\lambda_{160} - \lambda_{640} = 74{\cdot}8$		$\lambda_{160} - \lambda_{640} = 69{\cdot}4$		$\lambda_{160} - \lambda_{640} = 62{\cdot}0$		$\lambda_{160} - \lambda_{640} = 55{\cdot}9$	
	$\lambda_{320} - \lambda_{1280} = 75{\cdot}3$		$\lambda_{320} - \lambda_{1280} = 69{\cdot}2$		$\lambda_{320} - \lambda_{1280} = 62{\cdot}3$		$\lambda_{320} - \lambda_{1280} = 56{\cdot}1$	
	$\lambda_{640} - \lambda_{2560} = 75{\cdot}2$		$\lambda_{640} - \lambda_{2560} = (67{\cdot}7)$		$\lambda_{640} - \lambda_{2560} = 61{\cdot}5$		$\lambda_{640} - \lambda_{2560} = (55{\cdot}2)$	
	$\lambda_\infty = 75{\cdot}1$		$\lambda_\infty = 69{\cdot}3$		$\lambda_\infty = 62$		$\lambda_\infty = 56$	

Fortsetzung von Tabelle 2.

v	$n = 0{\cdot}5$		$n = 1{\cdot}0$		$n = 2{\cdot}0$		$n = 3{\cdot}0$	
	λ_v	γ	λ_v	γ	λ_v	γ	λ_v	γ
10	21·3	0·422	21·4	0·441	23·3	0·483	26·1	0·527
20	24·8	0·491	25·0	0·516	26·9	0·560	29·7	0·600
40	28·4	0·562	28·5	0·588	30·3	0·629	33·2	0·671
80	32·0	0·634	31·9	0·658	33·6	0·697	36·2	0·731
160	35·3	0·699	35·2	0·726	36·5	0·758	39·1	0·790
320	38·4	0·760	37·9	0·782	39·0	0·809	41·4	0·837
640	40·8	0·808	40·2	0·829	40·9	0·849	43·1	0·871
1280	42·8	0·848	41·8	0·862	42·4	0·880	44·4	0·897
2560	44·4	0·879	43·0	0·887	43·5	0·903	45·4	0·917
5120	45·7	0·905	—	—	—	—	45·7	(0·924)
	$\lambda_{160} - \lambda_{640} = 50{\cdot}2$		$\lambda_{160} - \lambda_{640} = 48{\cdot}7$		$\lambda_{160} - \lambda_{640} = 48{\cdot}4$		$\lambda_{160} - \lambda_{640} = 49{\cdot}9$	
	$\lambda_{320} - \lambda_{1280} = 50{\cdot}3$		$\lambda_{320} - \lambda_{1280} = 48{\cdot}4$		$\lambda_{320} - \lambda_{1280} = 48{\cdot}2$		$\lambda_{320} - \lambda_{1280} = 49{\cdot}5$	
	$\lambda_{640} - \lambda_{2560} = 50{\cdot}5$		$\lambda_{640} - \lambda_{2560} = 47{\cdot}8$		$\lambda_{640} - \lambda_{2560} = 47{\cdot}9$		$\lambda_{640} - \lambda_{2560} = 49{\cdot}3$	
	$\lambda_{1280} - \lambda_{5120} = 50{\cdot}6$						$\lambda_{1280} - \lambda_{5120} = (47{\cdot}9)$	
	$\lambda_\infty = 50{\cdot}5$		$\lambda_\infty = 48{\cdot}5$		$\lambda_\infty = 48{\cdot}2$		$\lambda_\infty = 49{\cdot}5$	

Die in Tabelle 2 enthaltenen Zahlen bestätigen die Richtigkeit meiner vor bald sechs Jahren veröffentlichten Beobachtung, dass die

Leitfähigkeit von in Alkohol gelöstem Chlorwasserstoff durch Wasserzusatze, solange diese sich in einer gewissen Grenze halten, erniedrigt wird. Für die Konzentration 0·1 des Chlorwasserstoffs sehen wir eine starke Abnahme bis zum Wassergehalt $n = 0{\cdot}5$. Für $n = 1$ ist die Leitfähigkeit wieder um ein Unbedeutendes grösser, bei steigendem n wächst sie dann stärker an. Das Minimum liegt für diese *HCl*-Konzentration, wie ich schon früher angegeben habe, bei $n = 0{\cdot}8$. Die Leitfähigkeit bei unendlich grosser Verdünnung, λ_∞, nimmt gleichfalls sehr stark ab bei steigendem Wassergehalt, bei $n = 1$ und $n = 2$ ist sie fast gleich, nachher steigt sie wieder an.

Die Dissociationsgrade γ werden schon durch kleine Wasserzusätze vergrössert, halten sich aber dann in einem grössern Intervall fast konstant, von $n = 1$ an wachsen sie wieder stark. Auffällig ist es, dass bei den grössten *HCl*-Konzentrationen wieder eine kleine Abnahme von γ mit steigendem Wassergehalt stattfindet (von $n = 0{\cdot}1 - 0{\cdot}5$ bei *HCl* $= 0{\cdot}1$), während bei grösserer Verdünnung in diesem Intervall fast vollständige Gleichheit von γ vorherrscht.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen für *HCl* $= 0{\cdot}1$ bei verschiedenen Wassergehalten gestatten eine sehr empfindliche Methode zur Bestimmung des Wassergehalts in einem Alkohol. Man konstruiert sich eine Kurve von $n = 0$ bis $n = 0{\cdot}1$ oder $0{\cdot}2$, stellt sich unter Anwendung der nötigen Vorsichtsmassregeln eine 0·1-norm. Lösung von Chlorwasserstoff in dem zu untersuchenden Alkohol dar und misst die Leitfähigkeit. Mit Hilfe der Kurve lässt sich aus der gefundenen Leitfähigkeit der Wassergehalt ablesen.

Die Bestimmungen von λ_∞ gestatten, die Abhängigkeit von λ_∞ vom Wassergehalt quantitativ zu bestimmen, wie in dem nun folgenden Abschnitt dargelegt wird.

3. Das Gleichgewicht Wasserstoffion—Alkohol—Wasser.

Die molekulare Leitfähigkeit einer Säure bei unendlich grosser Verdünnung in absolutem Alkohol, Λ_0, ist durch die Gleichung gegeben:

$$\Lambda_0 = u + v.$$

Darin bedeutet u die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions, v die des Anions, in unserem speziellen Falle die des Chlorions. u ist keine einfache Grösse, denn einen Teil der Wasserstoffionen muss man sich an Alkohol angelagert denken als Komplexion $(C_2H_5OH, H)^{\cdot}$. Dieses wird eine andere Wanderungsgeschwindigkeit als das freie Wasserstoffion haben. Nennen wir die Wanderungsgeschwindigkeit des

Komplexions w, die des freien Wasserstoffions w', und stehen die beiden Ionenarten im Verhältnis y zu z, so ist:

$$u = wy + w'z.$$

Nun ist aber das Verhältnis y/z ein konstantes:

$$y = zK,$$

da ja Alkohol als Lösungsmittel vorhanden ist. Dieses Verhältnis kann sich auch bei Wasserzusatz, solange derselbe nicht zu gross wird, nicht ändern. Wir können daher bei diesen Berechnungen auf die Teilung von u verzichten und dieses als solches nehmen.

Ist Wasser vorhanden, so entsteht eine neue Ionenart, das Komplexion $(H_2O, H)^{\cdot}$, dessen Wanderungsgeschwindigkeit u' sein soll.

Die Leitfähigkeit bei unendlich grosser Verdünnung wird dann durch die Formel gegeben:

$$\Lambda_\infty = ux + u'(1-x) + v.$$

x ist der Bruchteil eines Grammkations, das noch in dem ursprünglichen Zustand vorhanden ist, $1-x$ der Teil, der in das Komplexion $(H_2O, H)^{\cdot}$ übergegangen ist. Die Konzentrationen der beiden Ionenarten sind $\frac{x}{V}$ und $\frac{1-x}{V}$. $\frac{x}{V}$ können wir wieder zerlegen in $\frac{z}{V} + \frac{y}{V}$. Nun haben wir folgende Gleichgewichte in der Lösung:

$$K_1 \frac{z}{V} = \frac{y}{V},$$

entsprechend dem Prozess:

$$H^{\cdot} + C_2H_6O = (C_2H_6O, H)^{\cdot}.$$

$$\frac{z}{V} n = \frac{1-x}{V} K_2$$

für den Prozess:

$$(C_2H_6O, H)^{\cdot} + H_2O = C_2H_6O + (H_2O, H)^{\cdot}.$$

$$\frac{z}{V} n = \frac{1-x}{V} K_3$$

für den Prozess:

$$H^{\cdot} + H_2O = (H_2O, H)^{\cdot}.$$

Daraus lässt sich durch eine einfache Rechnung die Beziehung ableiten:

$$\frac{xn}{1-x} = K_2 + K_3 = \frac{K_2(K_1+1)}{K_1} = r,$$

die uns die Verteilung des Wasserstoffions zwischen Alkohol und Wasser ausdrückt[1]). Daraus folgt weiter:

$$x = \frac{r}{n+r}, \qquad 1-x = \frac{n}{n+r},$$

Setzt man diese Werte in den obigen Ausdruck für Λ_n ein, so erhält man:

$$\Lambda_n = u\frac{r}{n+r} + u'\frac{n}{n+r} + v.$$

Für v wird $\Lambda_0 - u$ eingesetzt, und man kommt so zu der Gleichung:

$$(\Lambda_0 - \Lambda_n)(n+r) = (u-u')n.$$

Setzt man für Λ_0 den Wert 89 ein (Tabelle 1), und kombiniert man zwei von den in Tabelle 2 gegebenen Werten für Λ_n, so ist man imstande, die Gleichgewichtskonstante r und die Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten $u-u'$ zu berechnen. Ich habe diese Rechnung für alle möglichen Kombinationen von Λ_n und n bis $n = 0{\cdot}5$ durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 3 niedergelegt.

Tabelle 3.

Berechnung von r und von $u-u'$.

n	Λ_n	r	$u-u'$
0·028	75·1	0·0566	42·5
0·05	69·3		
0·028	75·1	0·0588	42·6
0·1	62		
0·028	75·1	0·0576	42·5
0·2	56		
0·028	75·1	0·0586	43·0
0·5	50·5		
0·05	69·3	0·0589	42·9
0·1	62		
0·05	69·3	0·0581	42·6
0·2	56		
0·05	69·3	0·0593	43·1
0·5	50·5		
0·1	62	0·0571	42·4
0·2	56		
0·1	62	0·0596	43·1
0·5	50·2		
0·2	56	(0·0625)	(43·3)
0·5	50·5		
	Mittel[2]):	0·0583	42·7

[1]) Diese Gleichungen lassen sich selbst bei sehr kleinen Werten von n uneingeschränkt benutzen, da n immer eine endliche Grösse bleibt, während V der Voraussetzung gemäss unendlich gross ist.

[2]) Ohne den letzten Wert.

Das Gleichgewicht Wasserstoffion—Alkohol—Wasser ist also durch die Konstante $r = 0{\cdot}0583$ charakterisiert. Ich habe früher, als ich noch annahm, dass die katalytische Wirkung der Säuren lediglich auf dem Wasserstoffion beruhe, aus der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Wasserzusätze die Gleichgewichtskonstante zu berechnen gesucht und bin so zu der beträchtlich höhern Zahl für r 0·15 gekommen. Was mit Hilfe dieser Zahl berechnet wird, ist nicht nur die Verminderung der Komplexionen $(C_2H_6O, H)^{\cdot}$, sondern die Summe dieser Verminderung und der Abnahme des nichtdissociierten Komplexes (C_2H_6O, HCl), der ja nach meinen spätern Untersuchungen auch an der Reaktion beteiligt ist. Die Konzentration dieses Komplexes muss selbstverständlich nach dem Massenwirkungsgesetz auch abnehmen, wenn Wasser hinzukommt. Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion:

$$(C_2H_6O, HCl) + H_2O = C_2H_6O + (HCl, H_2O)$$

lässt sich aber aus Leitfähigkeitsbestimmungen mit Sicherheit nicht finden, da für derartige starke Elektrolyte das Verdünnungsgesetz nicht gilt. Hier müssen reaktionskinetische Versuche hinzugezogen werden, wie ich später, wenn ich meine Esterifikationsversuche in Äthylalkohol mitteilen werde, dartun werde.

Ich habe, um die Grenze der Brauchbarkeit der oben berechneten Konstanten 0·0583 und 42·7 zu zeigen, mit Hilfe derselben die Werte Λ zurückgerechnet und auch die Leitfähigkeiten bei grössern Wassergehalten in die Rechnung miteinbezogen.

Tabelle 4.

n =	0·028	0·05	0·1	0·2	0·5	1·0	2·0	3·0
Λ_n ber.	75·15	69·3	62·0	55·9	50·75	48·65	47·5	47·1
Λ_n gef.	75·1	69·3	62·0	56	50·5	48·5	48·3	49·5

Bei den Alkoholen mit den Wassergehalten 2- und 3-norm. ist keine Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten mehr vorhanden. So grosse Wasserzusätze haben offenbar schon einen Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeiten. Hingegen stimmt bei 1-norm. Wassergehalt die Rechnung sehr gut mit dem Versuch, obgleich diese Versuchsreihe nicht zur Berechnung der Konstanten mit verwandt wurde. Ich möchte auf diese Übereinstimmung besonderes Gewicht legen, denn sie scheint ja zu zeigen, dass die Voraussetzung, unter welcher die ganze Berechnung ausgeführt ist, nämlich dass sich das Wasserstoffion nur an ein Wassermolekül, nicht an mehrere, anlagert, auch bei einem so hohen Wassergehalt noch zutrifft. Wie ich

bei den Versuchen über die Leitfähigkeit schwacher Säuren gefunden habe, treten hier bei Wassergehalten von 0·5-norm. aufwärts Erscheinungen auf, die durch die Annahme von Komplexionen $(2\,H_2O, H)^{\cdot}$ gedeutet werden könnten. Indessen steht diese Deutung in Widerspruch mit reaktionskinetischen Versuchen, und nach den oben erwähnten Ergebnissen über die Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffs glaube ich, dass man vorläufig von den Komplexionen $(2\,H_2O, H)^{\cdot}$ absehen muss.

Was die Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten $u - u'$ anbelangt, so ist sie ganz bedeutend. Das Komplexion $(H_2O, H)^{\cdot}$ wandert viel langsamer, als ein freies, bzw. ein an Alkohol gebundenes Wasserstoffion. Auf ähnliche Verhältnisse in methylalkoholischen Lösungen habe ich schon früher hingewiesen[1]), ich habe daselbst auch versucht, eine Erklärung für dieses Verhalten zu geben[2]).

Hätte man sichere Bestimmungen von Überführungszahlen in alkoholischer Lösung, so liesse sich u, u' und v berechnen. Nach Cattaneo[3]) ist die Überführungszahl des Chlorions in Chlorwasserstoff 0·205. Mit dieser Zahl und $\lambda_\infty = 89$ gerechnet, findet man $u = 71$, $u' = 28$, $v = 18$. Nach Campetti[4]) ist die Überführungszahl des Chlorions im Chlorlithium 0·71. Um zu sehen, wie sich die Wanderungsgeschwindigkeiten mit dieser Zahl berechnen, haben wir die Leitfähigkeit des Chlorlithiums in absolutem Alkohol bestimmt. Bei dieser Gelegenheit wurde auch die Leitfähigkeit dieses Körpers in Alkoholen von verschiedenem Wassergehalt ausgeführt, die hier mitgeteilt werden sollen, um zu zeigen, wie anders sich die Leitfähigkeit von Salzen gegenüber Wasserzusätzen verhalten, als die der Säuren. (Vgl. Tabelle 5, S. 138.)

Der Wassereinfluss zeigt sich in einer Vergrösserung des Dissociationsgrades, ähnlich wie bei Chlorwasserstoff. λ_∞ wird hingegen bei 1- und 2-norm. Wassergehalt nicht merklich verändert. Erst bei einem Wassergehalt gleich 10-norm. ist eine kleine Verminderung von λ_∞ zu bemerken.

Was nun die Wanderungsgeschwindigkeiten anbelangt, so findet man mit $\lambda_\infty = 39{\cdot}4$ und Campettis Überführungszahl v, die Wander-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 30 (1912).

[2]) Natürlich kann auch für das Gleichgewicht Wasserstoffion - Methylalkohol-Wasser die Gleichgewichtskonstante berechnet werden. Die l. c. angeführten Leitfähigkeiten des Chlorwasserstoffes in absolutem und wasserhaltigem Methylalkohol sind leider nicht bis zu so grossen Verdünnungen durchgeführt, dass λ_∞ genau berechnet werden konnte. Immerhin lässt sich erkennen, dass r um 0·1 herumliegen muss.

[3]) Nuov. Cim. [4] **6**, 140 (1897).

[4]) Nuov. Cim. **35**, 225 (1894).

Tabelle 5.

LiCl in absolutem und wasserhaltigem Alkohol. (*S.*)

v	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 10$
5	11·4	—	—	—
10	14·5	15·6	16·5	—
20	17·7	18·8	19·7	24·2
40	21·0	22·0	22·7	26·6
80	24·3	25·0	25·7	28·9
160	27·2	27·9	28·7	30·7
320	29·8	30·3	30·9	32·0
640	31·8	32·2	32·8	33·1
	$\lambda_\infty = 39{\cdot}4$	$\lambda_\infty = 39{\cdot}4$	$\lambda_\infty = 39{\cdot}7$	$\lambda_\infty = 37{\cdot}2$

ungsgeschwindigkeit des *Cl*-Ions zu 28. u ist dann 61, $u' = 18$, also ganz andere Zahlen, als auf Grund von Cattaneos Versuchen. Legt man die Zahl 0·37 zugrunde, die Lapworth und Partington[1]) als Überführungszahl des Chlorions in einer alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoff gefunden haben, so ergeben sich daraus die Wanderungsgeschwindigkeiten $v = 33$, $u = 56$ und $u' = 13$.

4. Die Leitfähigkeit der Sulfosalicylsäure in absolutem und wasserhaltigem Alkohol.

Die Beeinflussung der Leitfähigkeit einer Säure in Alkohol durch Wasserzusätze ist nach der in Abschnitt 3 entwickelten Theorie unabhängig vom Anion. Um dies zu prüfen, haben wir das Verhalten der Sulfosalicylsäure $C_6H_3\begin{cases}OH\,(1)\\COOH\,(2)\\SO_3H\,(4)\end{cases}$ untersucht. Diese Säure muss nach dem von mir und Udby[2]) untersuchten Verhalten als Katalysator bei der Esterbildung in alkoholischer Lösung stark dissociiert sein. Dies ist auch später von Braune[3]) durch einige Leitfähigkeitsbestimmungen und reaktionskinetische Versuche bestätigt worden.

Die käufliche Säure enthält immer etwas freie Schwefelsäure. Sie muss daher durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden, bis sie keine Schwefelsäurereaktion mehr zeigt. Dann werden durch Überleiten von Kohlensäure über die auf Wasserbadtemperatur erhitzte Säure die zwei Mol. Krystallwasser ausgetrieben.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen in absolutem (Calcium-) Alkohol konnten nicht bis zu grössern Verdünnungen durchgeführt werden, da

[1]) Journ. Chem. Soc. **99**, 1417 (1911).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 728 (1907).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 199 (1913).

der Alkohol noch Spuren von Ammoniak enthielt. Die Dissociationsgrade wurden mit $\lambda_\infty = 83$ berechnet, welche Zahl sich aus den später zu besprechenden Versuchen ergibt. Sie sind nicht unerheblich niedriger als die für Chlorwasserstoff gefundenen, was mit der schwächern katalytischen Wirkung der Sulfosalicylsäure in Einklang steht.

Tabelle 6.

Leitfähigkeit von $C_6H_3(OH)(COOH)(SO_3H)$ in absolutem Alkohol. (F.)

v	λ_v I	λ_v II	λ_v III	λ_v Mittel	γ
10	27·0	27·1	27·4	27·2	0·328
20	31·8	31·6	32·2	31·9	0·384
40	37·4	36·8	37·6	37·3	0·449
80	43·0	42·7	43·5	43·0	0·518
160	49·1	48·7	49·2	49·0	0·590

Die folgenden Versuche sind alle mit Kalkalkohol, dessen ursprünglicher Wassergehalt durch Leitfähigkeitsmessung von 0·1-norm. Pikrinsäure und *HCl*-Lösungen bestimmt war, ausgeführt.

Die in Tabelle 7 niedergelegten Resultate zeigen, dass die Leitfähigkeit der Sulfosalicylsäure in Alkohol durch Wasserzusätze in ganz analoger Weise, wie die des Chlorwasserstoffs beeinflusst wird. Vergleicht man die λ_∞-Werte mit den entsprechenden für Chlorwasserstoff bei gleichem Wassergehalt, so erkennt man, dass der Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen ca. 6 ist. Daraus ergibt sich für λ_∞ der Sulfosalicylsäure in absolutem Alkohol der Wert 83.

Tabelle 7.

Leitfähigkeit von $C_6H_3(OH)(COOH)(SO_3H)$ in wasserhaltigem Alkohol. (F.)

$n = 0{\cdot}003$		$n = 0{\cdot}019$		$n = 0{\cdot}1$		$n = 0{\cdot}2$	
v	λ_v	v	λ_v	v	λ_v	v	λ_v
19·7	31·5	20	30·1	20	24·0	19·75	22·5
39·4	36·8	40	34·7	40	28·2	39·5	25·1
78·8	42·7	80	39·9	80	32·6	79	29·3
157·6	49·0	160	45·4	160	37·0	158	32·8
315·2	55·3	320	50·9	320	40·9	316	36·2
630·4	60·7	640	55·7	640	44·3	632	39·0
1260·8	65·1	1280	59·5	1280	46·9	1264	41·2
2511·6	68·0	2560	62·3	2560	48·5	2528	42·9
5043·2	70·2	5120	63·9	5120	49·1	5056	43·7
$\lambda_{315{\cdot}2} - \lambda_{1260{\cdot}8} = 81{\cdot}8$		$\lambda_{160} - \lambda_{640} = 73{\cdot}2$		$\lambda_{160} - \lambda_{640} = 56{\cdot}7$		$\lambda_{158} - \lambda_{632} = (48{\cdot}0)$	
$\lambda_{630{\cdot}4} - \lambda_{2511{\cdot}6} = 80{\cdot}4$		$\lambda_{320} - \lambda_{1280} = 74{\cdot}2$		$\lambda_{320} - \lambda_{1280} = 57{\cdot}1$		$\lambda_{316} - \lambda_{1264} = 49{\cdot}4$	
$\lambda_{1260{\cdot}8} - \lambda_{5043{\cdot}2} = (78{\cdot}7)$		$\lambda_{640} - \lambda_{2560} = 73{\cdot}6$		$\lambda_{640} - \lambda_{2560} = 55{\cdot}7$		$\lambda_{632} - \lambda_{2528} = 49{\cdot}6$	
		$\lambda_{1280} - \lambda_{5120} = (71{\cdot}4)$		$\lambda_{1280} - \lambda_{5120} = (52{\cdot}9)$		$\lambda_{1264} - \gamma_{5056} = 49{\cdot}6$	
$\lambda_\infty = 81{\cdot}1$		$\lambda_\infty = 73{\cdot}7$		$\lambda_\infty = 56{\cdot}5$		$\lambda_\infty = 49{\cdot}6$	

Fortsetzung von Tabelle 7.

$n = 0{\cdot}5$		$n = 1{\cdot}0$		$n = 1{\cdot}0$	
v	λ_v	v	λ_v	v	λ_v
10	17·6	10·1	17·5	—	—
20	20·5	20·2	20·6	19·75	20·5
40	23·6	40·4	23·7	39·5	23·6
80	26·8	80·8	26·6	79	26·5
160	29·9	161·6	29·5	158	29·5
320	32·6	323·2	32·1	316	32·1
640	35·0	646·4	34·1	632	34·2
1280	36·8	1292·8	35·8	1264	36·0
2560	38·3	2585·6	37·3	2528	37·5
$\lambda_{160} - \lambda_{640} = 43{\cdot}7$		$\lambda_{160\cdot6} - \lambda_{646\cdot4} = 42{\cdot}0$		$\lambda_{158} - \lambda_{632} = 42{\cdot}2$	
$\lambda_{320} - \lambda_{1280} = 44{\cdot}0$		$\lambda_{323\cdot2} - \lambda_{1293} = 42{\cdot}1$		$\lambda_{316} - \lambda_{1264} = 42{\cdot}7$	
$\lambda_{640} - \lambda_{2560} = 43{\cdot}9$		$\lambda_{646\cdot4} - \lambda_{2586} = 42{\cdot}8$		$\lambda_{632} - \lambda_{2528} = 43{\cdot}1$	
$\lambda_\infty = 43{\cdot}9$		$\lambda_\infty = 42{\cdot}5$			

Noch deutlicher tritt dies hervor, wenn man λ_∞ in absolutem Alkohol, das wir wieder Λ_0 nennen wollen, aus den verschiedenen λ_∞ bei den Wassergehalten n, Λ_n, mit Hilfe der Konstanten $r = 0{\cdot}0583$ und $u - u' = 42{\cdot}7$, die aus den HCl-Versuchen gefunden wurden, berechnet. Die Formel lautet:

$$\Lambda_0 = \Lambda_n + \frac{42{\cdot}7\,n}{n + 0{\cdot}0583}.$$

Tabelle 8.

Berechnung von Λ_0 aus den Λ_n-Werten.

$n =$	0·003	0·019	0·1	0·2	0·5	1·0
$\Lambda_n =$	81·1	73·7	56·5	49·6	43·9	42·5
$\Lambda_0 =$	83·3	84·2	83·5	82·7	82·1	82·9

Λ_0 im Mittel = 83·1.

Die Richtigkeit der Zahl 83 ergibt sich auch aus den weiter unten mitgeteilten Ergebnissen der Leitfähigkeit von Salzen der Chlorwasserstoffsäure und der Sulfosalicylsäure. Als wichtigstes Resultat dieser Untersuchung der Leitfähigkeiten der Sulfosalicylsäure möchte ich aber ansehen, dass die Abhängigkeit der Leitfähigkeiten vom Wassergehalt sich mit denselben Konstanten berechnen lässt, die aus den Chlorwasserstoffversuchen abgeleitet sind. Die oben entwickelte Theorie, dass die Änderung der Leitfähigkeit auf die Bildung des Komplexions $(H_2O, H)'$ zurückzuführen ist, und dass das Anion dabei keine Rolle spielt, scheint mir dadurch in hohem Grade an Wahrscheinlichkeit zu gewinnen.

5. Die Leitfähigkeit von Salzen der Chlorwasserstoffsäure und Sulfosalicylsäure in Alkohol.

Die oben abgeleitete Leitfähigkeit der Sulfosalicylsäure lässt sich durch Leitfähigkeitsbestimmungen von Salzen dieser Säure und der Salzsäure kontrollieren. Die Leitfähigkeit des primären Natriumsulfosalicylats lässt sich leicht bestimmen, da es in Alkohol genügend löslich ist. Chlornatrium hingegen löst sich in absolutem Alkohol sehr wenig. Immerhin ist es uns gelungen, eine solche Versuchsreihe durchzuführen. Der Semesterschluss verhinderte leider die Ausführung von Kontrollversuchen. Hingegen lassen sich die gut löslichen Piperidinsalze leicht untersuchen. Diese Bestimmungen sind zum Teil mit ammoniakfreiem Calciumalkohol, zum Teil mit Kalkalkohol mit kleinen Wassermengen, die genau bekannt waren, vorgenommen. Ich möchte hierbei darauf aufmerksam machen, wie wenig die Leitfähigkeit von Salzen von solchen kleinen Wassergehalten beeinflusst wird im Gegensatz zu den Säuren. So ist z. B. ein Wassergehalt $n = 0{\cdot}012$ ohne merklichen Einfluss auf die Leitfähigkeit des salzsauern Piperidins, während die Leitfähigkeit einer Säure bei unendlich grosser Verdünnung dadurch um mehr als 7 Einheiten herabgesetzt wird.

Tabelle 9.

Leitfähigkeit des salzsauern Piperidins (S.).

v	λ_v I	λ_v II	λ_v III	λ_v Mittel	γ
10	13·1	—	—	13·1	0·236
20	15·9	—	—	15·9	0·287
40	19·3	19·3	19·3	19·3	0·348
80	23·3	23·3	23·4	23·3	0·420
160	27·7	27·8	27·8	27·8	0·501
320	32·2	32·4	32·3	32·3	0·582
640	36·5	36·7	36·5	36·6	0·660
1280	40·1	40·2	40·1	40·1	0·723
2560	42·0	42·8	42·7	42·5	0·766
		$\lambda_{320} - \lambda_{1280} = 53{\cdot}4$			
		$\lambda_{540} - \lambda_{2560} = 52{\cdot}6$			
			$\lambda_\infty = 53$		

Die beiden ersten Reihen sind in absolutem Alkohol, Reihe III in einem Alkohol mit dem Wassergehalt 0·012 ausgeführt.

Der zu den Messungen des sulfosalicylsauren Piperidins verwandte Alkohol war $0{\cdot}007n$ an Wasser. Das Salz wurde nicht als solches eingewogen, vielmehr wurden gleiche Volumina von 0·1-norm. Lösungen von Säure und Piperidin zusammengemischt.

Tabelle 10.

Leitfähigkeit des sulfosalicylsauern Piperidins (F.).

v	λ_v I	λ_v II	λ_v Mittel	γ
20	12·4	12·4	12·4	0·258
40	15·3	15·3	15·3	0·319
80	18·8	18·8	18·8	0·392
160	22·7	22·7	22·7	0·473
320	26·8	26·8	26·8	0·558
640	30·9	30·9	30·9	0·644
1280	34·5	34·2	34·4	0·717
2560	37·6	37·6	37·6	0·783

$$\lambda_{320} - \lambda_{1280} = 47{\cdot}3$$
$$\lambda_{640} - \lambda_{2560} = 49{\cdot}0$$
$$\lambda_\infty = 48$$

Für die Messung der Leitfähigkeit des Chlornatriums wurde eine Lösung angewandt, die sich durch die Analyse als $0{\cdot}00849 = \frac{1}{117{\cdot}8}$ norm. erwies. Diese wurde, nochmals auf das doppelte Volumen verdünnt als Anfangslösung genommen. Der Alkohol war 0·007-norm.

Tabelle 11.

Leitfähigkeit des Chlornatriums (F.).

v	λ_v	γ
235·6	30·5	0·656
471·2	33·5	0·720
942·4	36·0	0·774
1884·8	38·3	0·824
3769·6	39·9	0·858

$$\lambda_{471{\cdot}2} - \lambda_{1885} = 46{\cdot}5$$
$$\lambda_{942{\cdot}4} - \lambda_{3770} = 46{\cdot}5$$
$$\lambda_\infty = 46{\cdot}5$$

Die Lösung des primären Natriumsulfosalicylats wurde wieder durch Vermischen äquivalenter Lösungen der Säure und Natriumäthylat bereitet (für jede Versuchsreihe neue Lösungen. Der Wassergehalt des Alkohols war 0·019-norm. (Vgl. Tabelle 12, S. 143.)

Die Differenzen zwischen den λ_∞ für die salzsauern und sulfosalicylsauern Salze sind demnach folgende[1]):

für die Piperidinsalze $53 - 48 = 5{\cdot}0$
für die Natriumsalze $46{\cdot}5 - 40{\cdot}9 = 5{\cdot}6$

[1]) Es ist eigentümlich, dass die Wanderungsgeschwindigkeit des Piperidiniumions grösser ist als die des Natriumions. Diese Erscheinung steht übrigens nicht

Tabelle 12.

Leitfähigkeit des primären Natriumsulfosalicylats (F.).

v	λ_v I	λ_v II	λ_v Mittel	γ
40	13·56	13·54	13·5	0·330
80	16·72	16·74	16·7	0·408
160	20·21	20·18	20·2	0·494
320	23·76	23·69	23·7	0·579
640	27·06	27 02	27·0	0·660
1280	30·0	30·03	30·0	0·734
2560	32·22	32·23	32·2	0·787
5120	33·84	34·12	34·0	0·831

$$\lambda_{320} - \lambda_{1280} = 40{\cdot}7$$
$$\lambda_{640} - \lambda_{2560} = 41{\cdot}1$$
$$\lambda_{1280} - \lambda_{5120} = 40{\cdot}8$$
$$\lambda_{\infty} = 40{\cdot}9$$

Nun stimmen aber die aus verschiedenen Verdünnungen berechneten λ_∞ für sulfosalicylsaures Piperidin nicht gut überein. Die Untersuchung der Pikrate und Trichloracetate, über die ich später berichten werde, hat ergeben, dass die Differenz zwischen den λ_∞ für Piperidin- und Natriumsalze nahe um 6 herum liegt. Danach würde λ_∞ für Piperidinsulfosalicylat in der Nähe von 47 liegen, und die Differenz zwischen diesem Salz und dem salzsauern Piperidin wird 6. λ_∞ für die Sulfosalicylsäure muss demnach zwischen 83·5 und 83 liegen, und zwar näher zu letzterer Zahl. Dies stimmt sehr gut mit dem Resultat, das sich aus den Leitfähigkeiten der in wasserhaltigem Alkohol gelösten Säure ergibt.

Die Versuche über die Leitfähigkeit schwächerer Säuren in Alkohol von verschiedenem Wassergehalt sollen in einer zweiten Abhandlung beschrieben werden.

Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeit von *HCl* wurde in absolutem und wasserhaltigem Alkohol bis zu weitgehenden Verdünnungen untersucht, woraus die zugehörigen λ_∞ berechnet wurden.

2. λ_∞ nimmt anfänglich mit zunehmendem Wassergehalte n erst stark, dann schwächer ab, von $n = 2$ an steigt es wieder.

3. Aus der Bestimmung der λ_∞-Werte lässt sich das Gleichgewicht Wasserstoffion—Alkohol—Wasser berechnen. Die Gleichgewichtskonstante wurde zu 0·0583 gefunden.

allein. Das Pikrinsäureion wandert in alkoholischer Lösung schneller als das Chlorion. Überhaupt scheint in alkoholischer Lösung das Gewicht des Ions nicht die Rolle zu spielen, wie in wässeriger Lösung.

4. Das Komplexion $(H_2O, H)^{\cdot}$ wandert bedeutend langsamer als das in wasserfreiem Alkohol befindliche Wasserstoffion. Die Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten ergibt sich zu 42·7.

5. Die Sulfosalicylsäure verhält sich analog der Salzsäure. Ihre Leitfähigkeit in Alkohol wird von Wasserzusätzen nach denselben Gesetzen beeinflusst, und diese Beeinflussung lässt sich mit Hilfe der Konstanten 0·0583 und 42·7 berechnen.

6. λ_∞ für Sulfosalicylsäure wurde durch den Vergleich der Leitfähigkeiten des Piperidin- und Natriumsalzes mit den der entsprechenden salzsauren Salze bestimmt und in Übereinstimmung mit dem aus den Leitfähigkeiten der freien Säure in wasserhaltigem Alkohol berechneten Werte gefunden.

Kristiania, Chemisches Universitätslaboratorium.
9. Juli 1914.

Eigenschaften von Ölemulsionen.

Teil III.

Koagulation durch kolloide Lösungen.

Von

Ridsdale Ellis[1]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 7. 14.)

Die frühern Abhandlungen[2]) betrafen die Wirkung von Elektrolyten auf die verschiedenen Eigenschaften von Ölemulsionen, und die vorliegende befasst sich mit deren Koagulation durch kolloide Lösungen.

Die Erscheinung der gegenseitigen Koagulation zweier entgegengesetzt geladener Kolloide ist von Biltz[3]) untersucht worden, der fand, dass innerhalb weiter Grenzen vollständige Koagulation erfolgte, dass aber ausserhalb dieser Grenzen keine Koagulation stattfand. Indessen ist die Beziehung zwischen diesen Grenzen und der Ladung auf den entstehenden Teilchen von Billiter nur qualitativ bestimmt worden[4]), und er hat die genaue Beziehung zwischen den Koagulationsgrenzen und der Ladung auf den Teilchen und den andern, an der Frage der Koagulation beteiligten Faktoren nicht festgestellt. Zur Untersuchung dieser Seite der Frage ist die vorliegende Arbeit unternommen worden.

Biltz bestimmte seine Koagulationsgrenzen, indem er verschiedene Mengen der beiden Kolloide mischte, eine Stunde stehen liess und dann gewöhnliche visuelle Vergleiche des Betrags, bis zu welchem Koagulation stattgefunden hatte, vornahm. Beim Arbeiten mit Ölemulsionen stellte sich indessen heraus, dass eine genauere Methode der Bestimmung dieser Grenzen darin bestand, dass man 10 ccm der Emulsion nahm und tropfenweise kolloides $Fe(OH)_3$ zufügte, während die Lösung erwärmt wurde, bis Fällung eintrat. Dies liefert die untere Grenze. Die obere Grenze wird bestimmt, indem man 5 ccm kolloides $Fe(OH)_3$

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 321 (1911); **80**, 597 (1912).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1095 (1904).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 142 (1905).

nimmt und allmählich Emulsion zufügt, bis Koagula erscheinen. Die so erhaltenen Resultate wurden kontrolliert, indem man verschiedene Gemische von Emulsion und kolloidem $Fe(OH)_3$ zwei oder drei Tage lang stehen liess und bestimmte, wie weit Koagulation eingetreten war. In letzterem Falle, in dem teilweise Koagulation stattgefunden hatte, wurde der Grad der Koagulation so gemessen, dass man die Emulsion filtrierte und die Menge Öl im Filtrat mit derjenigen in der ursprünglichen Emulsion verglich. Der Vergleich wurde mit Hilfe des in Teil II dieser Reihe[1]) beschriebenen Nephelometers ausgeführt.

Das Kontaktpotential an der Oberfläche der Teilchen wurde mittels der in Teil I dieser Abhandlungsreihe[2]) angegebenen mikroskopischen Methode bestimmt.

Um den Oberflächenspannungseffekt zu ermitteln, wurde die Tropfpipettenmethode, wie sie Lewis[3]) benutzte, verwendet.

Tabelle 1.

Koagulationsgrenzen nach der Titrationsmethode.

Verhältnis der ccm Emulsion zu ccm 0·017%iger $Fe(OH)_3$-Lösung.

Untere Grenze		Obere Grenze	
10 : 0·53		10 : 3·36	
10 : 0·45		10 : 3·63	
10 : 0·55		10 : 3·40	
Mittel:	10 : 0·51	Mittel:	10 : 3·46

Grenzkonzentrationen von $Fe(OH)_3$, 0·00085 und 0·00436 %.

Tabelle 2.

Koagulation nach dreitägigem Stehen.

Konzentrationen von $Fe(OH)_3$-Lösung	Bemerkungen
0·00042 %	Keine Koagulation, Ring von Kügelchen um den Rand des Meniskus.
0·00085 „	80% Öl koaguliert.
0·0017 „	Vollständige Koagulation.
0·0039 „	„ „
0·0042 „	Keine Koagulation } Ring von Ölkügelchen um den Rand des Meniskus.
0·00485 „	„ „ }
0·0056 „	„ „ }

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 599 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 3, 321 (1911).
[3]) Phil. Mag., April 1908.

Tabelle 3.

Änderung des Kontaktpotentials mit variierender $Fe(OH)_3$-Konzentration.

Konzentration von $Fe(OH)_3$ in %	Kontaktpotential in Volt
0·0	— 0·053
0·00085	— 0·047
0·0017	— 0·025
0·0039	+ 0·0246
0·0085	+ 0·045
0·017	+ 0·0485

Tabelle 4.

Biltz' Resultate für die Koagulation von kolloidem Antimonsulfid mit variierenden Konzentrationen von Ferrihydroxyd.

Fe_2O_3 mg in 15 ccm	Beobachtung nach 1 Stunde
0·8	Keine Koagulation.
3·2	„ „
4·8	Teilweise Koagulation.
6·4	Vollständige Koagulation.
8·0	„ „
12·8	Geringe Koagulation.
20·8	Keine Koagulation.

Erörterung der Resultate.

Die mit Ölemulsion und kolloidem Ferrihydroxyd erhaltenen Resultate sind ganz ähnlich denen, die Biltz[1]) für kolloides Antimonsulfid und Ferrihydroxyd erhielt, so dass diese Erscheinungen in allen Fällen zweier entgegengesetzt geladener Kolloide oder Suspensionen vollkommen allgemein auftreten. Die Biltzschen Ergebnisse sind zum Vergleich in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 3 gibt quantitativ für eine Ölemulsion, was Billiter qualitativ für Arsensulfid fand, dass nämlich ein positives Kolloid, wie Ferrihydroxyd, die negativ elektrische Ladung, die normalerweise von den Teilchen des negativen Kolloids getragen wird, neutralisiert, und wenn die Konzentration genügend hoch ist, diesen letztern Teilchen eine positive Ladung erteilt.

Dies wird durch die Tatsache zum Ausdruck gebracht, dass beim Zusatz von kolloidem Arsensulfid zur Emulsion keine merkliche Wirkung auf das Kontaktpotential zu beobachten war, denn der erhaltene Wert, 0·050 Volt, stimmte gut mit dem für die reine Emulsion gefundenen (0·053 Volt) überein.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1104 (1904).

Die Beziehung zwischen Koagulation und Kontaktpotential zeigt Fig. 1, die nach den Resultaten der vorangehenden Tabellen gezeichnet ist. Es ist klar, dass praktisch vollständige Koagulation der Ölemulsion eintritt, wenn das Kontaktpotential zwischen bestimmten Werten liegt, die in den vorliegenden Versuchen annähernd $-0{\cdot}045$ und $+0{\cdot}03$ Volt entsprechen. Zu grosse Bedeutung ist den hier für diese Grenzpotentiale angegebenen numerischen Grössen vielleicht nicht beizumessen[1]). Dennoch scheint es unverkennbar, dass, sobald der numerische Wert des Berührungspotentials (sei er positiv oder negativ) auf einen gewissen Betrag sinkt, die Emulsion unbeständig wird, und schnelle

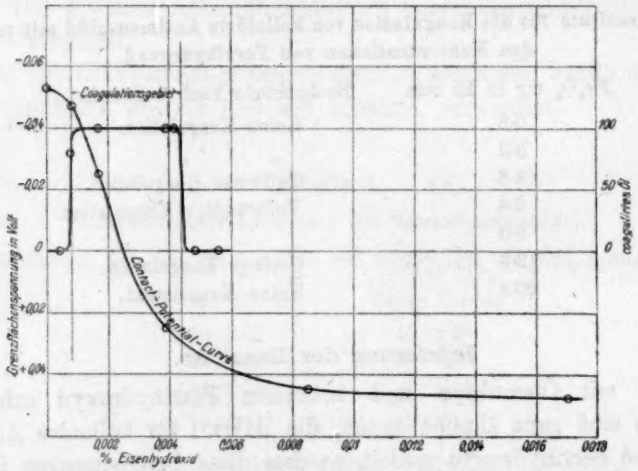


Fig. 1.

und vollständige Koagulation erfolgt. Die erzeugten Koagula sinken auf den Boden des Gefässes, ein Zeichen dafür, dass die Zusammenballungen von Ölkügelchen durch anhaftende Schichten mitgefällten Eisenhydroxyds beschwert werden. In der Tat mag das Adhärieren der Ölkügelchen hauptsächlich durch dünne Umhüllungen von Hydroxydgel verursacht werden. Die Neigung kolloider Ferrihydroxydlösungen, sehr zähe und halbfeste Oberflächenaggregate zu bilden, ist in Wirklichkeit von Ramsden[2]) dargetan worden, und Pickering[3]) hat die emulgierende Wirkung solcher Lösungen durch die Bildung von Oberflächenschichten erklärt.

[1]) Es ist möglich, dass dieser Gegenstand weitere Untersuchung erfordert, wobei die Verschiedenheit der in der Lösung vorhandenen Ölmenge berücksichtigt wird.

[2]) Proc. Roy. Soc. **72**, 156 (1903).

[3]) Trans. Chem. Soc. London **91**, 2001 (1907).

Die folgende Theorie der in dieser Abhandlung beschriebenen Koagulationserscheinungen sei hier versuchsweise gegeben. Die Experimente von Powis[1]) über die Wirkung von Elektrolyten auf die Beständigkeit von Ölemulsionen haben gezeigt, dass die Ölteilchen sich zu vereinigen beginnen, wenn der numerische Wert des Berührungspotentials (einerlei ob positiv oder negativ) auf einen gewissen Betrag fällt. Wir können annehmen, dass im vorliegenden Falle eine ähnliche Erscheinung auftritt, d. h., dass, sobald das Kontaktpotential, wie es durch die „elektrische Adsorption" des positiv geladenen Eisenhydroxyds auf den negativ geladenen Ölteilchen bestimmt wird, auf einen gewissen numerischen Wert gefallen ist, die Ölkügelchen beginnen, in enge Berührung miteinander zu kommen. In den so entstehenden engen Zwischenräumen erfolgt dann eine irreversible Fällung von Ferri-

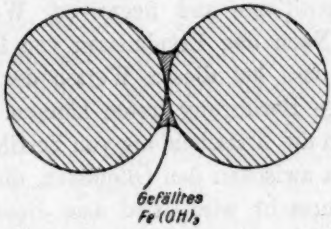


Fig. 2.

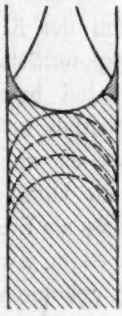


Fig. 3.

hydroxyd, analog vielleicht der Fällung von Ferrihydroxydgel aus kolloider Lösung, die längs des Randes des Meniskus in einer Glaskapillare von feiner Öffnung eintritt[2]). (Vergl. Fig. 2. u. 3). Eine solche Fällung kann möglicherweise eher von der Wirkung kapillarer als von einer solchen elektrischer Kräfte herrühren. Das Ergebnis wird die Ablagerung von Hydroxydgel in den Zwischenräumen der Zusammenballungen von Ölteilchen sein, wodurch diese zusammengekittet und so beschwert werden, dass sie in der Lösung untersinken. Es wäre denkbar, eine Analogie für diese Fällung in der Verdichtung von Dämpfen in Räumen von starker konkaver Krümmung zu finden. Gerade so, wie ein Dampf, der im Gleichgewicht mit einer ebenen (oder praktisch ebenen) Flüssigkeitsoberfläche steht, bestrebt sein

[1]) Ein Bericht über diese wird in dieser Zeitschrift erscheinen.

[2]) In Kapillaren von noch engerer Öffnung kann sich diese Fällung durch die Röhre abwärts erstrecken.

wird, sich auf einer Oberfläche von starker konkaver Krümmung zu verdichten, mögen die Teilchen einer kolloiden Lösung (z. B. von Ferrihydroxyd) eine Neigung zur Kondensation unter ähnlichen Bedingungen besitzen. Dass im letztern Falle diese Verdichtung zu einer nicht umkehrbaren Koagulation führt, zerstört die Analogie vielleicht nicht.

Um es kurz auszusprechen, die vorangehende Erklärung der in dieser Abhandlung untersuchten Koagulationserscheinungen nimmt die vereinigte Wirkung elektrischer und kapillarer Kräfte an. Es ist aber eine weitere Untersuchung dieser interessanten Erscheinungen notwendig, bevor eine solche Erklärung als vollständig und befriedigend betrachtet werden kann.

Es scheint ziemlich sicher, dass der Wert des Berührungspotentials eine wichtige Rolle spielt, aber die interessante Tatsache, die durch die hier beschriebenen Versuche dargetan wird, ist, dass obgleich das Zentrum der Koagulationszone annähernd mit dem Nullpunkt des Berührungspotentials zusammenfällt, doch vollständige Koagulation der Ölemulsion bei beträchtlichen (positiven und negativen) Werten des Kontaktpotentials erfolgen kann. Nach den Ergebnissen von Powis zu urteilen, ist es wahrscheinlich, dass bei diesen Werten des Kontaktpotentials die Ölteilchen in innige Berührung treten können. Es wird vermutet, dass als Ergebnis hiervon die Ausscheidung von Ferrihydroxydgel in den engen Zwischenräumen zwischen den Ölteilchen, die in enge Berührung gekommen sind, verursacht wird, und dass diese Fällung von kapillaren Kräften herrühren kann.

Zum Schluss möchte ich Herrn Professor Donnan, auf dessen Vorschlag diese Untersuchung unternommen worden ist, meinen besten Dank aussprechen.

Die Umwandlung der chemischen Elemente. I.

Von

W. P. Jorissen und J. A. Vollgraff.

(Eingegangen am 20. 7. 14.)

In den letzten Jahren gewinnt der alte Gedanke, dass die Umsetzung der chemischen Elemente ineinander ein zwar schwieriges, aber keineswegs unlösliches Problem sei, wieder viele Anhänger. „Wie mir scheint", schreibt Ramsay[1]), „bedarf man nur wenig Einbildungskraft, um sich vorzustellen, dass während einzelne Elemente sich spontan (exothermisch) umwandeln mit Heliumentwicklung, andere äussere Energiequellen dazu bedürfen". J. J. Thomson[2]) hält es für möglich, dass die Gase Helium und Wasserstoff (H_3), welche sich aus vielen Substanzen durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen entwickeln, von einer Desaggregation der Atome herrühren. Fajans[3]) ist überzeugt, „dass die Umwandlungen der Elemente die Grundlage des periodischen Systems bilden". Aus Wismut (A. G. 208·0) könnte, meint er, durch eine α-Strahlenumwandlung Thallium (A. G. 204·0) entstehen. Ist dem wirklich so, so ist es sogar nicht undenkbar, aus Blei oder Quecksilber Gold zu bekommen[4]).

---

[1]) Nature 15. Jan. 1914.

[2]) Rays of Positive Electricity and their Application to Chemical Analysis, 1913. [R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **A. 89,** 499 (1914), konnte jedoch durch Bestrahlung aus *KCl* und *KJ* kein Helium austreiben.]

[3]) K. Fajans, Die Stellung der Radioelemente im periodischen System. Physik. Zeitschr. 15. Febr. 1913.

[4]) Das Atomgewicht des Bleis hat keinen bestimmten Wert. Nach Soddy, Revue scientifique 6. Sept. 1913, 297, kann es variieren von 206 bis 210. Es könnte also eine Bleisorte existieren, deren Atomgewicht 12 höher ist als dasjenige des Goldes (197·2). Als Atomgewicht des Quecksilbers galt früher 200·0, jetzt wird angenommen der Wert 200·6 nach Easly und Brann, Journ. Amer. Chem. Soc. **31,** 1207 (1909), **32,** 1117 (1910) und **34,** 137 (1912). Die Differenz der Atomgewichte des *Hg* und des *Au* hat sich also der Zahl 4 beträchtlich genähert. — Die Umwandlung des Quecksilbers und des Bleis in Gold wurde im 17. Jahrhundert von den Chemikern versucht, angeblich mit günstigem Erfolg (siehe H. Kopp, Geschichte der Chemie, II).

Es kam uns wünschenswert vor, die Einwirkung kräftiger Kathodenstrahlen auf mehrere Substanzen zu untersuchen, sodann auch die Umwandlungsversuche Ramsays mit Hilfe von Radiumemanation zu wiederholen.

Eine zeitliche Aktivierung vieler Metallsalze durch Kathodenstrahlen wurde gefunden von mehrern Physikern, u. a. von Mc Lennan[1]). Villard[2]) berichtet über eine Aktivierung des Wismuts, welche nach einem Monat noch unverändert war.

Dass die Aktivität des *U*-Atoms durch Einwirkung von Kathodenstrahlen sogar dauernd gesteigert werden kann, behauptet Trivelli[3]).

Wir beschlossen, unsere Experimente mit der Bestrahlung von Uranoxyduloxyd, U_3O_8, anzufangen und dann Wismut zu bestrahlen.

Einwirkung von Kathodenstrahlen auf Uranoxyduloxyd.

Das Oxyd wurde vorher geglüht in einem Sauerstoffstrome, und eine kleine Quantität wurde dann bestrahlt in einer Röhre, deren Kathode aus Aluminium bestand. Der Gasdruck variierte von 0·012 bis 0·054 mm, die Stromstärke von 0·7 bis 4 Milliamp. Da fortwährend neues Gas in der Röhre entwickelt wurde, musste während der Bestrahlung gepumpt werden. Das Oxyd befand sich in einer kleinen Schale aus Jenaglas, deren Boden mit einer Platinplatte (der Anode) bedeckt war, und in deren Mittelpunkt das Kathodenstrahlenbündel seinen Brennpunkt hatte.

Es wurden ungefähr 300 mg bestrahlt und davon 75 mg aus dem am kräftigsten bestrahlten Gebiete im Elektroskop untersucht.

Es ergab sich, dass mit einer bestimmten Quantität (75 mg) unbestrahltes U_3O_8 im Elektroskope von H. W. Schmidt[4]) eine konstante Ionisierung der Luft erhalten wurde, als das Oxyd in einem Achatmörser

[1]) On a kind of radio-activity imparted to certain salts by cathode rays, Phil. Mag. 1902, 195.

[2]) Séances de la soc. franç. de phys. 1900, 59.

[3]) A. P. H. Trivelli, Chem. Zentralblatt 1909, I, 1287, patentierte sein „Verfahren zur Darstellung stark radioaktiver Körper aus Uran oder Uranverbindungen durch Bestrahlung mit Kathoden- oder Röntgenstrahlen im Vakuum". Einer von uns glaubte anfänglich [W. P. Jorissen und W. E. Ringer, Chem. Weekbl. 4, 242, 479 (1907)], ebenfalls eine Steigerung der Aktivität des U_3O_8 durch Kathodenstrahlen bekommen zu haben, dabei war jedoch, wie J. Olie bemerkt hat [Chem. Weekbl. 5, 823 (1908)], der überwiegende Einfluss einer Oberflächenänderung bei der Aktivitätsmessung nicht genügend berücksichtigt. Seine Versuche [Chem. Weekbl. 6, 683 (1909)] ergaben ein negatives Resultat.

[4]) Physik. Zeitschr. 6, 561 (1905), 7, 157 (1906). Aus den Werkstätten für Präzisionsmechanik von Spindler und Hoyer, Göttingen.

pulverisiert war und über eine bestimmte Kreisfläche (18 mm Diam.) in irgend einer Weise so ausgebreitet wurde, dass die Fläche ganz bedeckt war. Die erste Bestrahlung dauerte eine Stunde. Es wurde dann 0·0749 g bestrahltes Oxyd (*a*) verglichen mit 0·0752 g unbestrahltem Oxyd (*b*), beide pulverisiert und ausgebreitet über Kreisflächen von 18 mm Diameter. Zwei Teilstriche wurden vom Blättchen im Elektroskope zurückgelegt in:

a		*b*
1′ 33·5″		1′ 38″
1 32		1 34
1 33		1 36
1 35		1 37
Mittel: 1′ 33·5″	Mittel:	1′ 36″

Die zweite Bestrahlung dauerte zwei Stunden; es wurde Uranoxyduloxyd benutzt, dass schon beim erstgenannten Versuch bestrahlt worden war. 0·0745 g bestrahltes Oxyd (*a′*) wurden dann wieder verglichen mit derselben Menge (0·0752 g) unbestrahltem Oxyd (*b′*).

Zwei Teilstriche wurden zurückgelegt in:

a′		*b′*
1′ 36″		1′ 32″
1 35		1 36
1 36		1 34
1 37		1 32·5
1 36		
Mittel: 1′ 36″	Mittel:	1′ 33·5″

Es muss noch erwähnt werden, dass das bestrahlte Oxyd in beiden Fällen schwarz, während das unbestrahlte grau war. Offenbar hatte eine Reduktion stattgefunden. In der Tat nahm das schwarze Oxyd, als es in Sauerstoff geglüht wurde, wieder die ursprüngliche Farbe an; die Gewichtszunahme für 0·0745 g war dabei 0·0010 g, was einer Umsetzung bei der Bestrahlung von $\pm 35\%$ des U_3O_8 in UO_2 entspricht.

Aus den beim Elektroskop gemessenen Zahlen kann geschlossen werden, dass es eine Aktivierung des Urans durch Kathodenstrahlen wahrscheinlich nicht gibt.

Das erste Experiment zur Umwandlungsfrage der Elemente hat also ein negatives Resultat gehabt. Hier wie in andern Fällen[1]) zeigt sich die Radioaktivität von den äussern Umständen unabhängig.

[1]) P. Curie, Compt. rend. 26. Jan. 1903 fand zwischen — 180° und 450° keinen Einfluss der Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeit der Radium-

Herrn Prof. Dr. W. Einthoven, Direktor des hiesigen physiologischen Instituts, sind wir sehr zu Dank verpflichtet für die Überlassung eines Induktoriums mit 60—65 cm Funkenlänge, einer Gaedeschen Quecksilberluftpumpe und anderer Apparate; Herrn Dr. F. L. Bergansius, Konservator des genannten Instituts, für seine Hilfe bei den Bestrahlungen.

Die Kosten dieser Versuche sind teilweise bestritten aus einem Stipendium des „Institut de physique Solvay".

---

emanation. Vgl. die weitern Untersuchungen von Makower, H. W. Schmidt, Engler und Russell, zitiert in Rutherfords „Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen", Leipzig, 1914, 449, Russell, Proc. Roy. Soc. **A. 86,** 240 (1912), Mme Curie und H. Kamerlingh Onnes, Le Radium, juin 1913. Auch Druckerhöhung bis zu 2500 Atm. zeigte sich ohne Einfluss, vgl. Rutherford und Petoval, Brit. Assoc. Rep. **A.,** 456 (1907), Schuster, Eve und Adams, Nature 76, 269 (1907).

Leiden, Juni 1914.

Studien über den Dampfdruck von Lösungen.

Eine statische Methode zur Bestimmung des Unterschieds zwischen dem Dampfdruck der Lösung und des Lösungsmittels.

Von

J. C. W. Frazer und **B. F. Lovelace**[1]).

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 4. 14.)

Die grundlegende Bedeutung genauer Bestimmungen der Wirkung gelöster Stoffe auf den Dampfdruck von Lösungsmitteln und die mangelhafte Übereinstimmung der von verschiedenen Beobachtern nach der dynamischen Methode erhaltenen Resultate veranlasste die Verfasser Frühjahr 1912, die Verbesserung der statischen Methode zu versuchen, in der Absicht, sie zu einer Präzisionsmethode zu gestalten. Nach einigen Vorversuchen entschieden sie sich dafür, das Prinzip des Rayleighschen Manometers[2]) anzuwenden.

Dieses Instrument war von Lord Rayleigh zur Messung kleiner Gasdruckunterschiede erfunden worden. Es wird von den Verfassern zur Messung des Unterschieds zwischen dem Dampfdruck der Lösung und demjenigen des reinen Lösungsmittels benutzt. Die Arbeit ist bisher auf wässerige Lösungen von Mannit bei 20° beschränkt worden.

Das Manometer ist in seinen wesentlichen Zügen in Fig. 5 abgebildet. R, R sind Glaskugeln von ungefähr 39 mm Durchmesser und auf eine Glasgabel aufgeblasen. Diese ist mittels eines Gummischlauches mit einem Quecksilberreservoir verbunden, das mit Hilfe der Schraube I sehr genau auf jede gewünschte Höhe eingestellt werden kann. In den Mittelpunkten der Kugeln sind zwei Glasspitzen angebracht. Die Seitenarme P, P stehen mit den Systemen, in denen die relativen Drucke gemessen werden sollen, in Verbindung. Die Kugeln sind in einen Eisentopf M eingegipst. Dieser ist auf eine Achse D montiert, die rechtwinklig zu der durch die Spitzen gehende Vertikalebene steht. Dadurch ist eine Drehung mittels der Schraube O möglich.

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 713 (1911); Trans. Roy. Soc. **196**, 205 (1911).

Wir nehmen nun an, dass in beiden Kugeln der gleiche Druck herrsche. Durch Drehen der beiden Schrauben und I und O, von denen die eine zur Reguliernng der Quecksilberhöhe und die andere zur Drehung des Manometers dient, können die beiden Spitzen leicht mit ihren Bildern im Quecksilber zur Deckung gebracht werden. Dies wird die Nullstellung genannt.

Jetzt wollen wir annehmen, dass der Druck in der einen Kugel ein wenig erhöht ist. Durch Wiedereinstellen des Quecksilberniveaus und erneutes Drehen können die Spitzen ein zweites Mal mit ihren Spiegelbildern zur Deckung gebracht werden. Es ist klar, dass zur Berechnung des Druckunterschiedes in den beiden Kugeln es sehr notwendig ist, die Entfernung zwischen den Spitzen und den Drehungswinkel zu kennen. Der Drehungswinkel lässt sich aus der Länge des Hebelarms und der Drehung und Ganghöhe der Schraube O berechnen. Oder wir können, nach dem Vorbilde Rayleighs, den Druckunterschied mittels eines Spiegels, eines Fernrohrs und einer Skala bestimmen, und dies ist die hier in Wirklichkeit befolgte Methode. A ist ein Metallspiegel, der in einer Vertikalebene, senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Glasspitzen fest angebracht ist. Die Drehungsachse liegt in der Ebene des Spiegels. Ein Fernrohr mit vertikaler Skala ist in einer Entfernung von etwas über drei Metern vor dem Spiegel aufgestellt, so dass das Bild der Skala jederzeit im Fernrohr sichtbar ist.

Wenn d die Entfernung zwischen den Spitzen, D die Entfernung vom Spiegel bis zur Skala, ϑ den Winkel der Drehung aus der Nullage, h den Druckunterschied in den beiden Ästen des Manometers, der diesem Drehungswinkel entspricht, und s die Skalenablenkung bedeutet, wird folgende Gleichung erhalten:

$$h = d \sin \vartheta \quad \text{und} \quad s = D \operatorname{tg} 2\vartheta$$

und:

$$h = \frac{ds}{2D} \frac{\sin \vartheta}{\frac{1}{2} \operatorname{tg} 2\vartheta}.$$

Nun kann für alle Werte von ϑ bis zu 1^0, $\frac{\sin \vartheta}{\frac{1}{2} \operatorname{tg} 2\vartheta}$ gleich der Einheit gesetzt werden, und unsere Formel gestaltet sich dann $h = \frac{ds}{2D}$.

Für das bei dieser Untersuchung benutzte besondere Instrument entspricht $d = 1^0$ annähernd der Erniedrigung einer 3-molaren Lösung eines Nichtelektrolyten, $d = 38{\cdot}88$ mm und $D = 3350{\cdot}6$ mm. Substituieren wir diese Werte und machen $s = 1$, so erhalten wir $h = \frac{38{\cdot}88 \,.\, 1}{2 \,.\, 3350{\cdot}6} = 0{\cdot}00580$. Das heisst, dass ein Millimeter Skalenab-

lenkung aus der Nullage einem Druckunterschied von 0·00580 mm in den beiden Kugeln entspricht. Durch Beobachten der Spitzen durch Mikroskope von 25 mm Brennweite, die auf dem Instrument montiert sind und mit ihm rotieren, kann der Beobachter die Spitzen mit einer Genauigkeit von 0·1 mm der Skala einstellen, was einem Druckunterschied von 0·00058 mm entspricht. Dies ist die Genauigkeitsgrenze des Instruments. Sie kommt der von Rayleigh für sein Manometer, von dem das hier benutzte praktisch eine Nachbildung ist, beanspruchten Genauigkeit ungefähr gleich.

Durch Benutzung eines Instrumentes von derartiger Präzision unterwerfen die Verfasser die statische Methode zur Messung von Dampfdrucken der strengsten anwendbaren Prüfung. Die Resultate haben indessen seine Verwendung vollkommen gerechtfertigt.

Die zwei grossen Schwierigkeiten bei allen statischen Methoden zur Bestimmung des Dampfdruckes von Lösungen sind, wie Ostwald und andere hervorgehoben haben:

1. Die Notwendigkeit, aus der Lösung alle Bestandteile, die flüchtiger sind als das Lösungsmittel, insbesondere gelöste Gase, vollständig zu entfernen, und

2. Die Notwendigkeit, die Lösung zu rühren, um Oberflächenkonzentration zu verhüten.

In dieser Arbeit wird, vor der Anstellung endgültiger Beobachtungen, gelöste Luft sowohl aus der Lösung wie aus dem Lösungsmittel so weitgehend entfernt, dass nach mindestens 48-stündigem Stehen, der von Luft in dem Raum über der Flüssigkeit herrührende Druck zu vernachlässigen ist. Es sind auch Vorkehrungen getroffen, um lebhaft zu rühren, immer nachdem eine merkliche Menge Dampf die Lösung verlassen hat. Das Rühren bringt eine vollständige Erneuerung der ganzen Oberfläche mit sich. Die Methoden, durch die diese beiden Forderungen erfüllt wurden, lassen sich am besten aus der Betrachtung der Figuren 1—5 und der folgenden eingehenden Beschreibung des Apparats und des Verfahrens ersehen.

Der Apparat.

Der ganze Apparat ist um das in Fig. 1 bei *F* gezeichnete Rayleighsche Manometer aufgebaut. Eine eingehendere Skizze des Manometers gibt Fig. 5. Die eine Seite des Manometers steht in Verbindung mit der Lösungsmittelkugel *H* und die andere mit der Lösungskugel *I*. 1, 2, 3, 4, 5, 6 sind Quecksilberfallen, die als Hähne dienen. Sie können durch Einstellen der Quecksilberreservoirs geöffnet oder geschlossen

werden. Die langen besitzen Barometerhöhe, während die kurzen ungefähr 100 mm hoch sind. Da gewöhnlich Hähne keine Verwendung finden, fällt die Benutzung eines Schmiermittels fort. Die grosse Kugel *B* ist angebracht, um das Fassungsvermögen des Systems zu erhöhen und so die Entfernung von Luft aus Lösung und Lösungsmittel zu erleichtern. *A* ist eine Kugel mit Phosphorpentoxyd, die mit einem Glasschliff und Quecksilberverschluss versehen ist. *C* ist das Mc Leodsche Manometer. Alle Verbindungsröhren besitzen einen innern Durchmesser von 7 mm.

Nach der Zusammenstellung des Apparates wurden alle Teile desselben, mit Ausnahme des Rayleighschen Manometers und der Phosphorpentoxydkugel gründlich ausgedämpft.

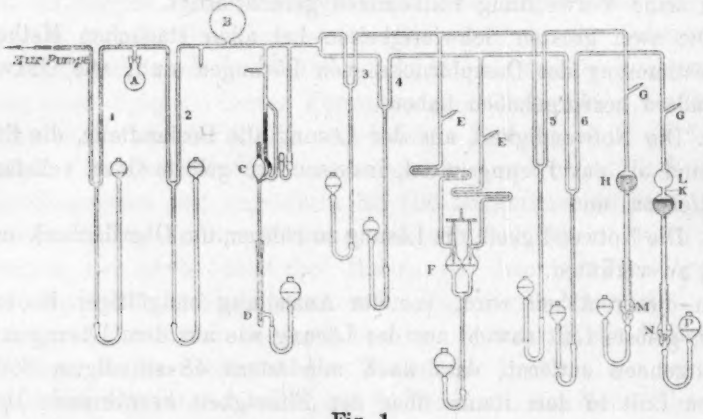


Fig. 1.

Die Kugeln mit der Lösung und dem Lösungsmittel sind in ein Wasserbad versenkt, dessen an einem Beckmannthermometer abgelesene Temperatur in Zeiträumen von mehrern Stunden nicht mehr als 0·001° schwankt. Die Erfahrung hat gezeigt, dass das Rayleighsche Manometer gegen Schwankungen von 0·003° in der Badtemperatur ganz empfindlich ist, wenn sie in kurzen Zeiträumen erfolgen. Das heisst, Druckbeobachtungen sind nicht konstant, wenn ein in das Bad tauchendes Beckmannthermometer Schwankungen von 0·003° zeigt.

Während es somit notwendig ist, merkliche Temperaturänderungen von Lösung und Lösungsmittel zu verhüten, ist keine solche Temperaturkonstanz für die andern Teile des Systems erforderlich. Grosse oder plötzliche Änderungen der Zimmertemperatur müssen natürlich verhindert werden, aber die Erfahrung hat gezeigt, dass nach vollkommener Entfernung der Luft geringe Änderungen der Zimmertemperatur den

Druck im System nicht beeinflussen, und daher ist die genaue Regulierung der Zimmertemperatur unnötig. Die Temperatur des Zimmers wird mehrere Grade über derjenigen des Bades gehalten.

Bei der Ausführung eines vollständigen Versuchs wird das folgende Verfahren eingeschlagen. Die angemessene Menge sorgfältig gereinigten Quecksilbers wird in jedes der Reservoire, die an die offenen Enden *M* und *N* des Apparates befestigt sind, gefüllt und das ganze System wiederholt bis zur Erreichung des höchsten, mit der Pumpe erzielbaren Vakuums[1]) ausgepumpt. Dann wird der Nullpunkt bestimmt, worauf

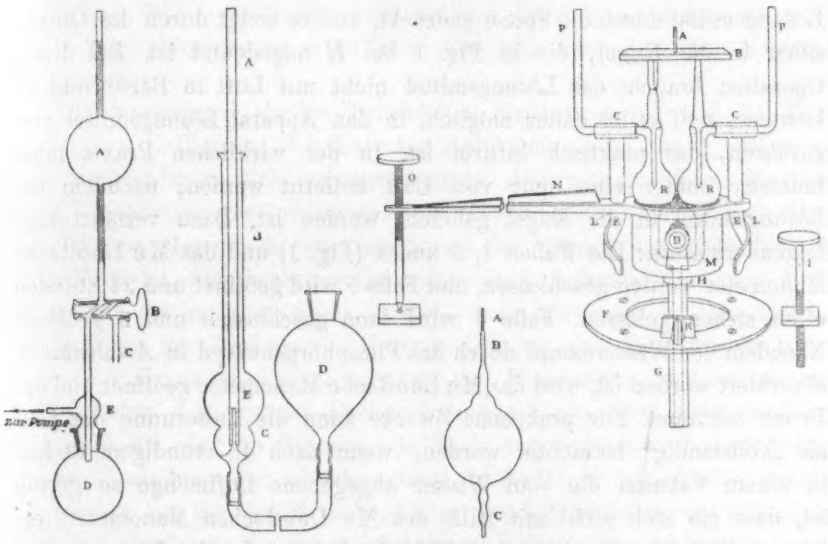


Fig. 2—5.

Lösungsmittel, das durch Kochen teilweise von Luft befreit ist, eingeführt, und die verbliebene Spur von Luft, wie später beschrieben, entfernt wird. Die auf eine später zu beschreibende Weise ebenfalls teilweise von Luft befreite Lösung wird danach eingeführt, und nach vollkommener Entfernung der aufgelösten Luft kann der Nullpunkt wieder bestimmt werden. Schliesslich wird der Dampfdruck über der Lösung gegen denjenigen über dem Lösungsmittel ins Gleichgewicht gesetzt und die Skalenablenkung abgelesen. Eine eingehende Beschreibung dieser Verfahren folgt.

[1]) Benutzt wurde die Gaedesche rotierende Quecksilberpumpe, mit Öl-Hilfspumpe. Sie gibt ein Vakuum von 0·00001 mm.

Das Lösungsmittel.

Nach Evakuierung des ganzen Apparates wird Falle 5 geschlossen und das durch langes Auskochen soweit wie möglich von Luft befreite Lösungsmittel mittels der in Fig. 3 abgebildeten Vorrichtung von unten in die Kugel eingeführt. Dies wird folgendermassen vorgenommen. Eine zugeschmolzene Kugel, ähnlich der in Fig. 4 wiedergegebenen, die luftfreies Lösungsmittel enthält, wird zwischen das Quecksilberreservoir *D* (Fig. 3) und die Falle *C* gebracht, und die zugeschmolzenen Enden werden unter Quecksilber abgebrochen. Durch Regulieren des Drucks mittels des einstellbaren Quecksilberreservoirs wird dann das Lösungsmittel durch die Spitze gedrückt, und es steigt durch das Quecksilber in die Kugel, die in Fig. 1 bei *H* angedeutet ist. Bei dieser Operation braucht das Lösungsmittel nicht mit Luft in Berührung zu kommen, und es ist daher möglich, in den Apparat Lösungsmittel einzuführen, das praktisch luftfrei ist. In der wirklichen Praxis muss indessen immer eine Spur von Luft entfernt werden, nachdem das Lösungsmittel in die Kugel gebracht worden ist. Dazu verfährt man folgendermassen: Die Fallen 1, 2 und 4 (Fig. 1) und das Mc Leodsche Manometer werden geschlossen, und Falle 5 wird geöffnet und 24 Stunden offen stehen gelassen. Falle 5 wird dann geschlossen und 2 geöffnet. Nachdem der Wasserdampf durch das Phosphorpentoxyd in *A* vollständig absorbiert worden ist, wird das Mc Leodsche Manometer geöffnet und der Druck bestimmt. Für praktische Zwecke kann die Entfernung der Luft als „vollständig" betrachtet werden, wenn nach 48-stündigem Stehen in einem Vakuum die vom Wasser abgegebene Luftmenge so gering ist, dass sie sich nicht mit Hilfe des Mc Leodschen Manometers erkennen lässt, also weniger als 0·0004 mm beträgt. Ist das Lösungsmittel einmal von Luft befreit, so kann es unbegrenzt lange im Apparat bleiben, und es ist jederzeit möglich, seinen Dampf auf Luft zu prüfen. Falle 3 wird nun geschlossen und 5 geöffnet.

Die Lösung.

Fig. 4 zeigt eine Vorrichtung zur teilweisen Entfernung von Luft aus der Lösung, bevor diese in den Apparat eingeführt wird. Die Kugel ist an beiden Enden zu einer Kapillare ausgezogen, und es wird bei gewöhnlicher Temperatur genug Lösung eingefüllt, um die Kugel bei 85—90° vollständig zu füllen. Die untere Kapillare wird dann abgeschmolzen, das obere Ende zu einer sehr feinen, ungefähr 0·05 mm weiten, Kapillare (*A*) ausgezogen und das Ganze auf die Temperatur erwärmt, bei der die Lösung die Kugel und die Kapillare vollkommen

ausfüllt. Letztere schmilzt man darauf ab, und dann lässt man die Lösungen abkühlen und in dem erhaltenen partiellen Vakuum 24 Stunden lang stehen. Die Spitze der Kapillare wird dann abgebrochen und das ganze Verfahren wiederholt. Fünf Wiederholungen dieser Operation genügen, um fast die ganze Luft zu entfernen. Die Lösung wird dann, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen, in die Kugel *I* eingeführt, und die letzten gelösten Luftspuren werden auf die schon beim Lösungsmittel beschriebene Weise entfernt. Bis zu welchem Grade die Lösung während der Entfernung der Luft nach Einführung in die Kugel *H* konzentriert wird, lässt sich genau berechnen, und es beträgt dies nie mehr als 0·1%. Nach der vollständigen Beseitigung der Luft wird Falle 4 geschlossen und 6 geöffnet, und man kann nun eine Messung ausführen.

Beobachtungen am Rayleighschen Manometer während des Vorgangs der Entfernung der Luft aus der Lösung sind von grossem Interesse. Man muss sich vergegenwärtigen, dass man in diesem Stadium den Dampfdruck des luftfreien reinen Lösungsmittels dem Druck über der Lösung, der gleich dem Dampfdruck der Lösung plus einem kleinen Luftdruck ist, das Gegengewicht halten lässt. Solange noch etwas Luft, auch nur die geringste Spur, in der Lösung vorhanden ist, braucht die Einstellung des Gleichgewichts nach Öffnung der Falle 6 sehr lange Zeit. Der Druck im Lösungsschenkel des Manometers, der zuerst sehr nahe gleich dem wahren Dampfdruck der Lösung ist, steigt langsam während 24 oder 48 Stunden, je nach der verbliebenen Luftmenge. Nach Einstellung des Gleichgewichts wird der Druck in den beiden Schenkeln auf die gewöhnliche Weise durch Feststellen der Skalenablenkung abgelesen. Zu dieser scheinbaren Erniedrigung addiert man den im System herrschenden Luftdruck, den man nachträglich, nach Absorption des Wasserdampfs durch das Phosphorpentoxyd, mittels des Mc Leodschen Manometers bestimmt. Die so erhaltene Erniedrigung stimmt sehr nahe, auf 0·001 mm, mit der später nach vollkommener Entfernung der Luft gemessenen wahren Erniedrigung überein. Die folgenden, den Laboratoriumsnotizen entnommenen Daten werden dies erläutern (vgl. S. 162).

Die allmähliche Entwicklung von Druck auf der Lösungsseite des Manometers, wie sie sich bei den vier ersten Evakuierungen zeigt, rührte von dem langsamen Entweichen aufgelöster Luft her. Der sich einstellende Luftdruck nahm indessen mit jedem Evakuieren ab; dennoch bedurfte es, selbst bei dem vierten Evakuieren, als der Gleichgewichtsdruck der Luft sehr klein war, einer sehr langen Zeit zur Erreichung

Versuch.

150 ccm Lösung (0·4-molar Mannit), eine Spur Luft enthaltend, wurden 11h 30 Vorm., am 8. Januar eingeführt.

Erstes Evakuieren:

Falle 4 geöffnet um 12h 15 Nachm. und Lösung umgerührt.

Skalenablesungen, Rayleighsches Manometer.

	12h 30 Nachm.	51·3 mm
	2 15 „	51·0 „
	5 00 „	48·5 „
	8 00 „	46·0 „
9. Jan.	9 25 Vorm.	45·0 „

Gesamtzeit 22 Stunden, Nullage 38·0, Ablenkung 7 mm., Luftdruck 0·054.

Zweites Evakuieren:

Falle 4 geöffnet um 2h 40 Nachm., 9. Jan.

Skalenablesungen.

9. Jan.	3h 25 Nachm.	57·0
	3 40 „	56·6
	4 15 „	55·8
	5 30 „	54·0
10. Jan.	8 45 Vorm.	49·5
	10 20 „	49·0

Gesamtzeit 20 Stunden. Druck infolge von Gegenwart von Luft nicht abgelesen.

Drittes Evakuieren:

Falle 4 geöffnet um 2h 15 Nachm., 10. Jan.

Skalenablesungen.

10. Jan.	2h 20 Nachm.	60·1
	2 25 „	59·4
	3 00 „	58·0
	4 00 „	56·0
11. Jan.	10 30 Vorm.	53·0
	7 30 Nachm.	53·0
12. Jan.	8 30 Vorm.	52·7

Gesamtzeit 42 Stunden.

Luftdruck	0·036 mm
Ablenkung	15 mm
Scheinbare Depression	0·087 „
Korrektion für Luft	0·036 „
Korrigierte Depression	0·123 mm

Viertes Evakuieren:

Falle 4 geöffnet um 11h 30 Vorm., 12. Jan.

Skalenablesungen.

12. Jan.	12h 00 Mittag	59·2
	12 30 Nachm.	59·2
	2 00 „	59·1
	3 00 „	58·9
	4 15 „	58·7
13. Jan.	9 00 Vorm.	58·0
	10 20 „	57·9
	2 00 Nachm.	57·9

Gesamtzeit 26 Stunden.

Luftdruck	0·0068 mm
Ablenkung	20 mm
Scheinbare Depression	0·116 „
Korrektion für Luft	0·007 „
Depression	0·123 mm

Fünftes Evakuieren:

Falle 4 geöffnet um 5h 00 Nachm., 13. Jan.

Skalenablesungen.

13. Jan.	5h 15 Nachm.	61·0
	7 45 „	59·7
14. Jan.	9 45 Vorm.	59·1
	12 40 Nachm.	59·5
	3 15 „	59·3

Zeit 23 Stunden.

Luftdruck	0·000 mm
Depression	0·124 „
Die wahre später bestimmte Erniedrigung betrug	0·122 „

vollständigen Gleichgewichts. Sobald die Lösung luftfrei ist, stellt sich das Gleichgewicht immer in 15—20 Minuten ein.

Es sei hervorgehoben, dass die vorstehenden Zahlen, die während des Entfernens der Luft aus der Lösung gewonnen worden sind, nicht als endgültig betrachtet werden. Es wurde nicht angestrebt, während des Entfernens der Luft die Badtemperatur mit grosser Genauigkeit zu regulieren, so dass die Schwankungen während dieser Operation manchmal 0·005° betrugen, und es wurden keine besondern Anstrengungen gemacht, die obigen Messungen mehr als annähernd richtig zu gestalten. Endgültige Messungen werden immer angestellt, wenn sich keine Luft mehr aus der Lösung auspumpen lässt, und während diese schliesslichen Messungen zur Ausführung gelangen, schwankt die Badtemperatur nie um mehr als 0·001° innerhalb mehrerer Stunden.

Als der Apparat zusammengebaut wurde, wurde das Mc Leodsche Manometer in das System mit eingeschlossen, um anzuzeigen, wann die Luft vollständig entfernt war. In Wirklichkeit aber ist das Manometer für diesen Zweck überflüssig. Ist ein luftfreies Lösungsmittel in der einen Kugel gegeben, so kann der Experimentator den Fortschritt der Entfernung der Luft aus der Lösung in der andern Kugel durch Beobachtungen am Rayleighschen Manometer sehr genau verfolgen, und er kann ohne Verwendung des Mc Leodschen Manometers unfehlbar angeben, wann die Entfernung der Luft vollständig ist.

Das Rühren der Lösung.

Wirksames Rühren der Lösung ist wünschenswert, weil es die Entfernung der Luft erleichtert; es ist notwendig, wenn Ablesungen gemacht werden sollen, um die von der Verdampfung herrührende Konzentrierung in der Oberfläche der Lösung zu beheben. Die in Fig. 3 gezeichnete Vorrichtung, die die Einführung der Lösung, wie schon beschrieben, gestattet, dient auch als Mittel zum Rühren. Dieses bewirkt man durch einfaches Heben und Senken des Quecksilbers im Reservoir *P*, Fig. 1. Ungefähr die Hälfte der Lösung wird auf diese Weise durch die Einschnürung *K* in die obere Kugel und wieder zurück gedrängt. Mehrere Wiederholungen dieses Verfahrens sichern praktisch vollkommene Gleichmässigkeit der Konzentration innerhalb der ganzen Lösung.

Der in Fig. 2 abgebildete Apparat sollte zur Herstellung der Lösung im Vakuum dienen.

Experimentelles.

Wir geben unten die Resultate zweier Versuche mit wässerigen Mannitlösungen an. Die Lösungen sind auf gewichtsnormaler Grundlage

hergestellt, d. h. eine molare Lösung bedeutet eine solche, die ein Mol des Gelösten in 1000 g Lösungsmittel enthält. Bei der Bereitung der Lösungen wird die bekannte Menge Lösungsmittel, die während der spätern Entfernung der gelösten Luft verloren geht, berücksichtigt, und die angegebenen Konzentrationen sind diejenigen zur Zeit der endgültigen Beobachtungen.

Versuch 3. 0·5-molar Mannit.

Die Lösung wurde am 12. November 1913, nachmittags in den Apparat eingeführt. Am 20. November war die Luft vollständig entfernt. Diese Lösung stand während des ganzen Monats Dezember unter Beobachtung, und im Januar wurden die folgenden endgültigen Bestimmungen gemacht.

1. Jan. Nullage.

12^h30	Nachm.	— 37·9
12 45	„	— 37·9
1 00	„	— 37·9

2. Jan.

2 50	„	37·8
		38·0
		37·9
		38·0
		38·1
3 25	„	38·2
7 40	„	38·0
7 50	„	38·0

Mittel 37·97

Ablesung.

7^h30	Nachm.	64·8
7 35	„	64·8
7 40	„	64·9

Mittel 64·83
Ablenkung 26·86

3. Jan. Ablesung.

11^h30	Vorm.	64·9
11 35	„	65·0
11 40	„	64·9

Mittel 64·93

Nullage.

12^h30	Nachm.	38·0
12 35	„	38·0
12 40	„	38·0

Mittel 38·0
Ablenkung 26·93

5. Jan. Ablesung.

64·9
64·9
65·0 Mittel 64·93

Nullage.

38·0
38·0
38·0 Mittel 38·0
Ablenkung 26·93
Mittlere Ablenkung 26·91

Erniedrigung $= 26{\cdot}91 \,.\, 0{\cdot}00580$
$= 0{\cdot}156$ mm
Temperatur $= 20{\cdot}036°$

Versuch 4. 0·4-molar Mannit.

Lösung am 8. Januar 1914 eingeführt. Entfernung der Luft vollständig am 16. Januar. Endgültige Beobachtung wie folgt:

22. Jan. Ablesung.

8h15	Nachm.	58·9
8 20	„	58·9
8 30	„	58·9
8 35	„	58·9
9 12	„	58·9
9 19	„	58·9
9 25	„	58·8
9 33	„	58·8
9 39	„	58·9
	Mittel	58·9

Nullage.

8 48	Nachm.	38·0
8 50	„	38 0
8 55	„	38·0
	Mittel	38·0
	Ablenkung	20·9

24. Jan. Nullage.

11h20	Vorm.	37·9
11 25	„	37·9
11 30	„	38·0
	Mittel	37·93

Ablesung.

11h50	Vorm.	58·9
12 05	„	59·0
12 10	„	59·1
	Mittel	59·0
	Ablenkung	21·07

27. Jan. Ablesung.

3h15	Nachm.	58·8
3 20	„	58·8
3 30	„	59·0
	Mittel	58·87

Nullage.

3h50	Nachm.	38·0
3 55	„	38·0
4 00	„	38·0
	Mittel	38·0
	Ablenkung	20·87

28. Jan. Nullage.

12h00	Mittag	38·0
12 10	Nachm.	38·0
—		38·0
	Mittel	38·0

Ablesung.

1h00	Nachm.	59·0
2 55	„	58·9
3 00	„	59·0
3 07	„	59·0
3 15	„	59·0
4 00	„	59·0
4 05	„	58·9
	Mittel	59·0
	Ablenkung	21·0

5. Febr. Ablesung.

4h28	Nachm.	58·8
4 33	„	59·0
4 40	„	58 8
4 47	„	58·8
	Mittel	58·85

Nullage.

4h55	Nachm.	37·8
4 57	„	37·9
5 05	„	37·8
	Mittel	37·83
	Ablenkung	21·02

6. Febr. Ablesung.

1h00	Nachm.	59·0
1 05	„	58·9
3 00	„	59·0
3 15	„	59·0
3 28	„	59·0
3 40	„	59·0
	Mittel	59·0

Nullage.

4 10	Nachm.	38·0
4 25	„	38·0
4 43	„	38·0
	Mittel	38·0
	Ablenkung	21·0

14. Febr. Ablesung.

4h00	Nachm.	59·0
4 15	„	59·0
8 15	„	59·0
	Mittel	59·0

Nullage.

8h25	Nachm.	37·9
8 30	„	38·0
8 45	„	37·9
	Mittel	37·93
	Ablenkung	21·07

28. Febr. Ablesung.

3h30	Nachm.	58·0
3 45	„	58·0
4 12	„	58·0
4 20	„	58·0
	Mittel	58·0

Nullage.

3h45	Nachm.	37·0
3 50	„	37·0
4 10	„	37·0
	Mittel	37·0
	Ablenkung	21·0

2. März. Ablesung.

4h40	Nachm.	58·2
4 50	„	58·0
4 52	„	58·0
4 55	„	58·0
	Mittel	58·05

Nullage.

11h45	Vorm.	37·0
11 50	„	37·0
4 00	Nachm.	37·0
	Mittel	37·0
	Ablenkung	21·05

3. März. Ablesung.

5h00	Nachm.	58·0
5 20	„	58·1
5 30	„	58·1
	Mittel	58·06

Nullage.

5h35	Nachm.	37·0
8 00	„	37·0
10 00	„	37·0
	Mittel	37·0
	Ablenkung	21·06

Mittel aller Beobachtungen vom 28. Januar bis zum 3. März.

Ablenkung 21·03
Erniedrigung $21·03 \cdot 0·0058 = 0·122$ mm.
Temperatur 20·008°.

Man sieht, dass jeder der obigen Versuche ungefähr acht Wochen dauerte. Die Fortsetzung der Beobachtungen während so langer Zeiträume hatte den Zweck, ein für allemal eine gründliche Untersuchung aller Fehlerquellen anzustellen, und die Genauigkeitsgrenze der Methode zu ermitteln. Diese Versuche haben überzeugend dargetan, dass:

1. die Temperaturschwankungen der Lösung und des Lösungsmittels 0·002° nicht übersteigen dürfen;

2. die genaue Temperaturregulierung anderer Teile des Apparats, d. h. derjenigen Teile, die Dampf enthalten, unnötig ist. Das hat seinen Grund darin, dass, wenn alle Luft vertrieben worden ist, sich das Gleichgewicht zwischen Lösung und Dampf sehr rasch einstellt, und

dass daher geringe Temperaturänderungen, falls sie nicht zu plötzlich sind, nur Verdampfung oder Kondensation geringer Wassermengen verursachen, ohne den Druck zu beeinflussen. Falls das System Luft enthält, wird eine Temperaturänderung eine Druckänderung hervorbringen, und derartige Schwankungen sind selbst mit einer sehr kleinen Luftmenge ganz merklich;

3. falls die Temperatur des Bades auf 0·001° geregelt ist, die Druckablesungen auf 0·001 mm konstant sind.

Die Verfasser glauben, dass die oben wiedergegebenen Messungen von den wahren Werten nicht mehr als um 0·001 mm abweichen, und sie sind überzeugt, dass die Methode, mit gewissen geringfügigern Abänderungen Resultate von einer Genauigkeit bis zur dritten Dezimale zu liefern vermag.

Die oben angeführten Versuche sind gemeinsam mit Herrn E. Miller ausgeführt worden, der die Arbeit fortsetzt, und die Verfasser gedenken, Lösungen sowohl von Elektrolyten als von Nichtelektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen.

Die Ionendiffusion im Permutit und Natrolith.

Von

Günther Schulze.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 13. 7. 14.)

Vor einem Jahre habe ich gezeigt[1]), dass bei Temperaturen über 250° Silber aus geschmolzenem Silbernitrat merklich in gewöhnliches Thüringer Glas hineindiffundiert, und dass für jedes in das Glas eintretende Silberion ein Natriumion austritt. Warburg[2]) stellte eine Theorie dieser Ionendiffusion auf und zeigte unter anderem, dass sich die von mir beobachteten Erscheinungen unter der Annahme darstellen lassen, dass die Ionen einen osmotischen Druck wie ein Gas besitzen.

Auf Grund dieser Versuche äusserte Nernst gesprächsweise die Vermutung, dass bei den Zeolithen, insbesondere bei dem in der Technik zur Reinigung von Dampfkesselspeisewasser in grossen Mengen benutzten Permutit ähnliche Verhältnisse vorlägen.

Über Versuche, die die Vermutung Nernsts bestätigen, soll die vorliegende Arbeit berichten.

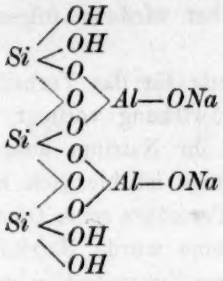
Der von R. Gans erfundene Permutit ist ein künstlich hergestellter Zeolith, der die eigentümliche Basen-Austauschfähigkeit dieser Mineralien in erhöhtem Masse zeigt. Zu seiner Herstellung wird Tonerdesilikat mit Alkalicarbonaten unter Zusatz von Quarz zusammengeschmolzen, wobei ein glasartiger durchsichtiger, vielfach durch Spuren von Eisen grüngefärbter Körper entsteht. Dieser wird nun mit heissem Wasser behandelt, wobei er Alkalisilikat abgibt, Kristallwasser und Konstitutionswasser aufnimmt und in einzelne splitterartige, stark poröse Stücke von etwa einem Kubikmillimeter Grösse und weniger zerfällt. Nach gründlichem Auswaschen ist der so gewonnene Permutit in Wasser praktisch unlöslich und hat folgende Zusammensetzung[3]):

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] **40**, 335 (1913).

[2]) Ann. d. Phys. [4] **40**, 327 (1913).

[3]) R. Kolb, Chemiker-Zeitung **150**, 1393 (1911). Siehe u. a. auch: R. Gans, Die thermische Industrie XXXII, Nr. 8, 1909.



Hiernach sind also 2 Mol Wasser fest als Konstitutionswasser, 3 Mol lose als Kristallwasser gebunden. Diese letztere Zahl wird jedoch bei Permutit, der trocken an der Luft liegt, nicht erreicht. Er besitzt vielmehr nur 2·4 bis 2·5 Mol Kristallwasser.

Dieser Permutit zeigt nun ebenso wie die Zeolithe das eigentümliche Verhalten, dass er die beiden Natriumatome, obwohl er ein fester Körper ist, gegen irgend welche andern Metallatome leicht austauscht, wenn er in eine Lösung gebracht wird, die diese Metallatome enthält. Dabei scheint der Austausch vollständig umkehrbar zu sein und dem Massenwirkungsgesetz gemäss zu verlaufen.

Zu den Versuchen über die Ursachen dieser Erscheinung wurde eine grössere Menge Natriumpermutit von der Permutit-Gesellschaft bezogen. Um ihn möglichst vom Kalium zu befreien, das er als Verunreinigung in beträchtlichen Mengen enthält, wurde er einige Tage in konzentrierter Natriumnitratlösung aufbewahrt und dann lange und gründlich gewaschen. Die Analyse, die Herr Groschuff nach dieser Reinigung auszuführen die Güte hatte, zeigte folgende Zusammensetzung:

	In Prozenten	In Mol
SiO_2	42·0	3 . 1·000
Al_2O_3	24·5	1·028
Fe_2O_3	Spuren	—
Na_2O	9·2	0·90
K_2O	4·8	
CaO	Spuren	
H_2O	19·07	4·55 (Glühverlust)
HNO_3	Spuren	—

Die Spuren von Salpetersäure rühren von der Vorbehandlung des Permutits her, die wie die Analyse zeigt, noch nicht den gewünschten Erfolg hatte. Inzwischen waren die im folgenden beschriebenen Versuche jedoch bereits ausgeführt. Der Kaliumgehalt stört bei diesen Versuchen kaum, da auch das Kalium (und das Calcium) am Austausch

teilnimmt. Der Einfachheit halber wird im folgenden immer nur das Natrium genannt werden.

Die nächstliegende Erklärung für das Verhalten des Permutits ist wohl die, dass eine Oberflächenwirkung vorliegt, und nur die an der Oberfläche liegenden Moleküle ihr Natrium auszutauschen vermögen. Die austauschfähige Natriummenge ist hiernach nur deshalb so gross, weil infolge der Porosität des Permutits seine Oberfläche so sehr gross ist. Zur Prüfung dieser Annahme wurde Natriumpermutit einen Tag lang in Silbernitratlösung mittlerer Konzentration aufbewahrt, gewaschen, in neue Silbernitratlösung gebracht und dieses Verfahren dreimal wiederholt. Die hierauf ausgeführte Analyse des Permutits ergab, dass 96·5% des vorhandenen Natriums (Kaliums, Calciums) durch Silber ersetzt waren. Danach müsste also die Porosität des Permutits so weit gehen, dass nahezu jedes Molekül an der Oberfläche liegt, d. h., der Permutit müsste sich in Lösung befinden.

Also führt schon dieser Versuch zwingend zu dem Schluss, dass Natrium und Silber im Innern des festen Permutits zu wandern vermögen. Da weiterhin, wie bei allen festen Salzen, das Anion, also die gesamten übrigen Atome des Permutitmoleküls festliegen dürften, so scheinen in der Tat dieselben Erscheinungen vorzuliegen wie bei erhitztem Glase. Das heisst, wenn Permutit in eine wässerige Lösung gebracht wird, so werden sich die Kationen im Permutit und die Kationen in der Lösung durch Diffusion miteinander ins Gleichgewicht setzen. Sind beispielsweise n_1, n_2 die Konzentrationen zweier Ionenarten 1 und 2 in der Lösung, N_1, N_2 ihre Konzentrationen im Permutit, so ist:

$$\frac{n_1}{n_2} = \text{Konst.} \frac{N_1}{N_2}.$$

Hieraus folgt, dass aus einer Lösung bei gleicher Molkonzentration um so mehr Kationen in den Permutit hineinwandern, je grösser die Konzentration der freien Kationen ist, ein Schluss, der sich leicht mit NH_3, Hg, Cd prüfen lässt. NH_4OH und $HgCl_2$ sind äusserst wenig, NH_4NO_3 und $HgNO_3$ dagegen stark dissociiert, während bei CdJ_2 und $Cd(NO_3)_2$ der Unterschied weniger gross ist.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass Natriumpermutit in den betreffenden Lösungen zwei Tage lang aufbewahrt und sodann die Zusammensetzung der Lösungen bestimmt und daraus die des Permutits berechnet wurde. Vorversuche mit Silbernitrat hatten ergeben, dass das Gleichgewicht bei Silber innerhalb von 100 Minuten bis auf wenige Promille erreicht wird.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Ausgangslösung	Kation	Konzentration des Kations in der Lösung molekularnormal	Konzentration des Kations im Permutit molekularnormal
NH_4OH	NH_4	4·70	1·031
	Na	0·02	10·0
NH_4NO_3	NH_4	3·87	1·25
	Na	0·83	8·75
$HgCl_2$	Hg	0·28	0·48
	Na	0·11	9·52
$HgNO_3$	Hg	0·033	3·28
	Na	0·78	6·72
CdJ_2	Cd	0·57	3·7
	Na	0·87	6·3
$Cd(NO_3)_2$	Cd	0·4	5·2
	Na	1·2	4·9

Die Tabelle zeigt, dass aus dem schwach dissociierten NH_4OH nur sehr wenig NH_4 in den Permutit dringt und dafür nur sehr wenig Natrium aus dem Permutit herausdiffundiert, während bei dem stark dissociierten NH_4NO_3 die ausgetauschten Mengen recht beträchtlich sind. Das gleiche gilt für *Hg* und *Cd*.

Also ist der Austausch der Metalle beim Permutit ein Vorgang, für den die Ionenkonzentrationen und nicht die Gesamtkonzentrationen massgebend sind.

Entscheidend für die Frage, ob hier Ionendiffusion vorliegt oder nicht, dürfte aber erst die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des Permutits sein. Leitet es, so muss es Ionendiffusion zeigen, leitet es nicht, so kann auch keine Ionendiffusion vorhanden sein. Unmittelbar lässt sich die Leitfähigkeit des Permutits bei seiner Porosität nicht untersuchen. Auf einem einfachen Umwege lässt sie sich jedoch leicht bestimmen. Man schüttelt pulverisierten Natriumpermutit mit einer Natriumnitratlösung und lässt zur Ausgleichung aller Konzentrationsunterschiede in den noch vorhandenen Poren die Mischung einen Tag lang stehen. Darauf ermittelt man die Leitfähigkeit der über dem Permutitpulver stehenden klaren Lösung, verdrängt sodann die Lösung im Messgefäss möglichst durch das Permutitpulver und misst wieder die Leitfähigkeit. Misst man im zweiten Falle eine geringere Leitfähigkeit, so ist die Leitfähigkeit des Permutits geringer als die der Lösung. Man verdünnt die Lösung und wiederholt das ganze Verfahren und fährt damit so lange fort, bis die Leitfähigkeit durch den Permutit verbessert

wird. Trägt man nun die Differenz der in jedem Falle gemessenen Leitfähigkeiten als Funktion der Leitfähigkeit von Lösung einerseits (Lösung + Permutit), andererseits auf, so erhält man zwei Kurven, die sich in der Nullinie schneiden müssen, und deren Schnittpunkt mit der Nullinie die Leitfähigkeit des Permutits ergibt.

Auf diese Weise wurde die Leitfähigkeit von Natriumpermutit und von Silberpermutit bei etwa 20° und bei 1·5° ermittelt. Es ergab sich bei 20° für Natriumpermutit:

$$K = 6{\cdot}53 \,.\, 10^{-4}\ \text{Ohm}^{-1}, \text{cm}^{-1}$$

und ein Temperaturkoeffizient:

$$\alpha = 0{\cdot}041\,,$$

für Silberpermutit:

$$K = 4{\cdot}48 \,.\, 10^{-4}\ \text{Ohm}^{-1}, \text{cm}^{-1},$$
$$\alpha = 0{\cdot}045.$$

Danach ist die Leitfähigkeit des Permutits etwa von der gleichen Grösse wie der einer 0·005-norm. wässerigen Nitratlösung, der Temperaturkoeffizient dagegen etwa doppelt so gross wie der wässeriger Lösungen. Die Leitfähigkeit lufttrockenen Permutits scheint wesentlich geringer zu sein. Immerhin liess zwischen Kupferplatten gepresstes Permutitpulver von 5 . 5 . 0·1 qcm bei 400 Volt Spannung anfänglich einen Strom von etwa 0·1 Ampère fliessen, der im Laufe eines Tages auf 0·01 Ampère sank. An der Anode bildete sich dabei tiefblauer Kupferpermutit. Auf dem Wasserbade getrockneter Permutit, der nur noch 3·3 Mol Wasser statt 5 Mol enthielt, liess unter gleichen Umständen kaum 1 Milliampère zustande kommen.

Aus den gemessenen Leitfähigkeiten des Permutits lässt sich mit Hilfe der Formel:

$$D = \frac{RT}{e^2}\,\frac{1}{N}\,\frac{K_1 K_2}{K} \qquad (1)$$

die Diffusionskonstante berechnen. Dabei ist R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, e das elektrochemische Äquivalent, $N = 0{\cdot}0090$ die Anzahl austauschfähige Mole im Kubikzentimeter, K_1 die Leitfähigkeit des Natriumpermutits, K_2 die des Silberpermutits, K die je nach dem Mengenverhältnis beider veränderliche Leitfähigkeit im Permutit. Man findet bei 20°:

für Natriumpermutit $D = 1{\cdot}30 \,.\, 10^{-8}$ qcm/sec,
„ Silberpermutit $D = 1{\cdot}90 \,.\, 10^{-8}$ qcm/sec.

Zum Vergleich seien die Diffusionskonstanten von erhitztem Glase und von Schwefelsäure angegeben. Die Diffusionskonstante ist:

für Natriumglas bei 354·6° $3{\cdot}63 . 10^{-10}$ qcm/sec,
„ Silberglas bei 354·6° $2{\cdot}42 . 10^{-10}$ qcm/sec,
„ wässerige Normalschwefelsäure bei 7·6° $1{\cdot}18 . 10^{-5}$ qcm/sec.

Die Ermittlung der Diffusionskonstanten aus Diffusionsversuchen, die beim Glase mit beträchtlicher Genauigkeit möglich war, gibt beim Permutit nur ganz rohe Ergebnisse, weil infolge der Porosität des Permutits die wirksame Oberfläche unbekannt ist, und ausserdem die Diffusionserscheinungen kompliziert sind.

Um einen Anhalt über die Porosität zu gewinnen, wurde zunächst das Porenvolumen in folgender Weise bestimmt. Lufttrockener Natriumpermutit wurde in nahezu gesättigte Natriumnitratlösung gebracht und längere Zeit darin gelassen, so dass sich die Poren mit der Lösung füllten. Sodann wurde die Oberfläche der Permutitkörner schnell abgespült und die Körner einen Tag lang in ein grösseres Wasserquantum gebracht, so dass das $NaNO_3$ aus den Poren in das Wasser hineindiffundierte. Aus der gemessenen $NaNO_3$-Menge und der bekannten Konzentration der Ausgangslösung liess sich das Porenvolumen berechnen. Die gleichen Versuche wurden mit Silberpermutit und $AgNO_3$-Lösung ausgeführt. Beide ergaben nahezu übereinstimmend ein Porenvolumen von 30 % des Gesamtvolumens. Ferner wurde die Dichte von Natriumpermutit zu 2·11 die von Silberpermutit zu 3·10 ermittelt. Hierbei wurde in der Weise verfahren, dass der Permutit zunächst zur Entfernung der Luft aus den Poren längere Zeit gekocht, dann das Gewicht eines bestimmten Volumens Permutit + Wasser und endlich das Gewicht des lufttrockenen Permutits ermittelt wurde.

Zu den Diffusionsversuchen wurden 600 grössere und möglichst kugelige Permutitstücke ausgelesen. Das Durchschnittsgewicht eines Kornes betrug 6·9 mg, das Gesamtvolumen einschliesslich der Poren 4·3 cmm. Diese Körner wurden in neun Gruppen geteilt und jede Gruppe eine bestimmte Zeitlang in eine 1-norm. $AgNO_3$-Lösung unter kräftigem Rühren eingetaucht und nach gründlichem Waschen auf ihren Silbergehalt untersucht. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse (vgl. S. 174).

Nach der Theorie muss der Quotient $\frac{\text{Silbermenge}}{\sqrt{\text{Zeit}}}$ konstant sein, solange die Eindringtiefe so gering ist, dass die Oberfläche als eine Ebene angesehen werden kann. Die Tabelle zeigt, dass diese Konstanz bei den drei ersten Versuchen vorhanden ist. Später nimmt der Quotient im Einklang mit der Theorie ab.

Tabelle 2.

Nr.	Versuchsdauer in sec	Benutzte Permutitmenge, lufttrocken in g	In 1 g Permutit eingewanderte Silbermenge in g	Silbermenge / √Zeit
1	6	0·517	0·053	0·0216
2	11	0·605	0·065	0·0196
3	30	0·503	0·119	0·0217
4	60	0·501	0·126	0·0162
5	182	0·503	0·191	0·0142
6	605	0·400	0·330	0·0134
7	1800	0·296	0·409	0·0096
8	18000	0·204	0·436	0·0033
9	83000	0·194	0·444	0·0015

Aus den ersten konstanten Werten lässt sich nach der Formel:

$$D = \left(\frac{M}{\sqrt{t}}\right)^2 \cdot \frac{\pi}{4N^2}, \tag{2}$$

wo M die in ein Quadratzentimeter Oberfläche eingewanderte Silbermenge, t die Zeit ist, die Diffusionskonstante berechnen, wenn man die Oberfläche kennt. Nimmt man die Permutitkörner als glatte nicht poröse Kugeln an, so muss man eine wesentlich zu grosse Diffusionskonstante erhalten. In der Tat ergibt sich in diesem Falle:

$$D = 1{\cdot}07 \,.\, 10^{-6}.$$

Beschreitet man den entgegengesetzten Weg und fragt, wie gross muss die Oberfläche gewesen sein, damit sich dieselbe Diffusionskonstante wie bei elektrischer Leitfähigkeit ergibt, so folgt für Natriumpermutit, dass die Oberfläche neunmal so gross sein muss als die einer glatten, nicht porösen Kugel, ein durchaus wahrscheinliches Ergebnis.

Will man die gesamten Ergebnisse der Tabelle 2 zur Ermittlung der Diffusionskonstanten heranziehen, so sind zunächst die Gleichungen hierfür aufzustellen, wobei die gleichen Ansätze wie bei dem entsprechenden Problem der Wärmeleitung zu benutzen sind. Auch hier muss man wieder von der Porosität des Permutits absehen, und glatte homogene Kugeln zugrunde legen. Es sei ferner R der Radius dieser Kugeln, r die Zentraldistanz, u die Menge des Silbers in einem Kubikzentimeter des Permutits, u_R die konstante Silberkonzentration an der Oberfläche des Permutits, endlich sei für $t = 0$, $u = 0$. Dann gilt für die Einwanderung des Silbers die Gleichung:

$$\frac{du}{dt} = D\left(\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{du}{dr}\right)^{1}). \tag{3}$$

[1]) Siehe Riemann-Weber, Partielle Differentialgleichungen.

Für $t = 0$, $u = 0$ und $r = R$; $u_r = u_R$ lautet das Integral dieser Gleichung:

$$u_r = u_R \left\{ 1 + \frac{2}{\pi} \frac{R}{r} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{n} e^{-D\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 t} \sin \frac{n\pi}{R} r \right\}^{1)}. \tag{4}$$

Zur Ermittlung der gesamten in einer gegebenen Zeit eingedrungenen Silbermenge ist das Integral:

$$U = 4\pi \int_0^R u_r r^2 \, dr \tag{5}$$

zu bilden. Bezeichnet man den Wert von U für t_∞ mit U_∞, so ergibt sich:

$$\frac{U}{U_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} e^{-D\left(\frac{n\pi}{R}\right)^2 t}. \tag{6}$$

Setzt man:

$$e^{-D\left(\frac{\pi}{R}\right)^2 t} = q. \tag{6a}$$

so erhält man:

$$\frac{U}{U_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \left\{ q + \frac{q^4}{4} + \frac{q^9}{9} + \cdots \right\}. \tag{7}$$

Nimmt man an, dass U_∞ sehr nahezu im letzten Versuche der Tabelle erreicht ist, und setzt man demgemäss $U_\infty = 0{\cdot}45$, so ergibt sich für $\frac{U}{U_\infty}$ folgende Tabelle 3.

Tabelle 3.

Versuchsdauer in sec	$\frac{U}{U_\infty}$	Versuchsdauer in sec	$\frac{U}{U_\infty}$
6	0·118	605	0·734
11	0·144	1800	0·909
30	0·265	18000	0·969
60	0·280	83000	0·987
182	0·425		

Setzt man andererseits für q der Reihe nach verschiedene Werte, so erhält man aus (7) die zugehörigen Werte für $\frac{U}{U_\infty}$ und daraus wiederum die Werte von t. Damit liegen alle zur Berechnung von D aus (6a) nötigen Werte vor. So wurden folgende Zahlen gewonnen:

[1]) Für $t = 0$ ist der Summenausdruck gleich -1.

Tabelle 4.

q	$\frac{U}{U_\infty}$	t aus Kurve I	D
0·15	0·909	1800 sec	$1·08 . 10^{-6}$ qcm/sec
0·2	0·880	1510 „	1·09
0·3	0·817	928 „	1·33
0·4	0·753	666 „	1·41
0·5	0·687	511 „	1·39
0·6	0·616	397 „	1·32
0·7	0·534	296 „	1·25
0·8	0·441	191 „	1·20
0·9	0·312	78 „	1·39
		Mittel	$1·27 . 10^{-6}$ qcm/sec

Dieser Wert stimmt so weit mit dem aus den Anfangswerten der Tabelle 2 ermittelten Werte $1·07 . 10^{-6}$ qcm/sec überein, wie es die Verhältnisse erwarten lassen. Es zeigt sich also auch hier wieder, dass eine viel grössere Oberfläche anzunehmen ist als die einer glatten, nicht porösen Kugel. Geht man wieder von der aus den Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Diffusionskonstanten $D = 1·3 . 10^{-6}$ qcm/sec für Natriumpermutit aus, so wird nach (6a) R ein Zehntel so gross, wie der für Tabelle 4 benutzte Wert. Das heisst, statt einer Permutitkugel sind 10^3 Kugeln mit einem ein Zehntel so grossem Durchmesser anzunehmen, die bei gleichem Volumen zusammen die zehnfache Oberfläche haben würden, wie die eine grosse Kugel, mit andern Worten, der Permutit ist als stark porös anzunehmen.

Endlich zeigen die Versuche der Tabelle 4, dass alles Natrium und Kalium im Permutit ersetzbar ist. Nimmt man an, dass der Permutit insgesamt 1 Mol Na_2 im Molekül enthält, so wurden bei völligem Austausch 0·448 g Silber in 1 g Permutit einwandern, während nach Versuch 9 der Tabelle in einem Tage 0·444 g eingewandert sind.

Die Gleichgewichtsverteilung des Silbers zwischen Lösung und Permutit ist ebenso wie bei erhitztem Glase stark nach der Seite des festen Körpers verschoben. Da den Ionengleichgewichten im Permutit eine weitere Untersuchung gewidmet sein soll, sei hier nur ein vorläufiges Beispiel gegeben.

	Flüssigkeit	Permutit
Gehalt an Na	0·86-norm.	1·7-norm.
„ „ Ag	0·11 „	8·7 „

Daraus folgt:

$$\frac{Na_{Fl} . Ag_{Per}}{Ag_{Fl} . Na_{Per}} = 40.$$

Endlich seien noch einige mit Natrolith, einem natürlichen Zeolith, ausgeführte Versuche erwähnt. Aus dem von Kahlbaum in grössern porenfreien Stücken bezogenen Natrolith wurden ebene Platten geschliffen. Eine solche von 0·34 cm Dicke und 15 qcm gesamter Oberfläche wurde mit einem dünnen Platindrahte so an einem Wagearm aufgehängt, dass sie in eine normale Silbernitratlösung tauchte. So konnte ihre Gewichtszunahme durch Silbereinwanderung mit der Wage fortlaufend bestimmt werden. Die Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 5.

Eintauchdauer t in Stunden	Gewichtszunahme M in mg	$\frac{M}{\sqrt{t}}$
3·75	27·0	13·95
47·3	93·3	13·57
100·5	143·1	14·26
170	187·5	14·40
410	271·4	13·41
551	306·6	13·07
722	344·5	12·83
1032	405·7	12·62

Die Tabelle 5 zeigt, dass die Forderung der Theorie $\frac{M}{\sqrt{t}} = \text{konst.}$ hier über sehr lange Zeiten hin gut erfüllt ist.

Aus den Versuchen der Tabelle 5 berechnet sich die Diffusionskonstante $D = 1{\cdot}48 \cdot 10^{-10}$ qcm/sec. Sie ist viel kleiner als die des Permutits. Das steht in Einklang mit frühern Beobachtungen[1]) über die Geschwindigkeit des Austausches der Metalle bei den Zeolithen. Sie zerfallen in zwei Gruppen, von denen die erste viel langsamer austauscht als die zweite. Natrolith gehört zur ersten, Permutit zur zweiten.

Zur Ermittlung der Leitfähigkeit wurde das Natrolithstück als Diaphragma in eine Elektrolytzelle eingekittet. Die allerdings recht unsichere Widerstandsmessung ergab bei 20° eine Leitfähigkeit:

$$k = 4{\cdot}4 \cdot 10^{-6}\ \text{Ohm}^{-1}, \text{cm}^{-1}.$$

Daraus berechnet sich die Diffusionskonstante:

$$D = 0{\cdot}83 \cdot 10^{-10}\ \text{qcm/sec}.$$

Eine Untersuchung der Diffusionskonstanten der häufigern natürlichen Zeolithe ist in Vorbereitung. Viele von ihnen besitzen vor Per-

[1]) R. Koll. loc. cit.

mutit den Vorzug, nicht porös zu sein, so dass ihre wirksame Oberfläche leicht zu ermitteln ist.

Herrn Jaeger bin ich für wertvolle Hilfe zu grossem Danke verpflichtet.

Zusammenfassung.

1. Das gesamte Natrium des Natriumpermutits lässt sich durch Diffusion gegen Silber austauschen. Es müssen also Natrium und Silber im Innern des festen Permutits zu wandern vermögen.

2. Der Austausch der Metalle im Permutit ist ein Vorgang, für den die Ionenkonzentrationen und nicht die Gesamtkonzentrationen massgebend sind.

3. Natriumpermutit besitzt bei 20° eine elektrische Leitfähigkeit von $6{\cdot}53 \cdot 10^{-4}$ Ohm^{-1}, cm^{-1}, Silberpermutit eine solche von:

$$4{\cdot}48 \cdot 10^{-4}\ Ohm^{-1}, cm^{-1}.$$

Hieraus berechnet sich die Diffusionskonstante: für Natriumpermutit

$$D = 1{\cdot}30 \cdot 10^{-8}\ qcm/sec,$$

für Silberpermutit: $D = 1{\cdot}90 \cdot 10^{-8}$ qcm/sec.

4. Das Porenvolumen des Permutits beträgt etwa 30 % des Gesamtvolumens.

5. Man erhält aus Diffusionsversuchen dieselbe Diffusionskonstante wie aus Leitfähigkeitsmessungen, wenn man annimmt, dass die gesamte wirksame Oberfläche der Permutitkörner infolge ihrer Porosität neun- bis zehnmal so gross ist, wie die gleich grosser nicht poröser Kugeln.

6. Die Diffusionskonstante eines untersuchten Stückes von Natrolith ergab sich aus Diffusionsversuchen zu:

$$D = 1{\cdot}48 \cdot 10^{-10}\ qcm/sec.$$

Der Einfluss der Zeit auf die Potentialdifferenz an der Oberfläche von in wässerigen Lösungen suspendierten Ölteilchen.

Von

Frank Powis[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 14.)

Es scheinen keine Versuche darüber angestellt worden zu sein, ob die Potentialdifferenz an der Oberfläche kolloider Teilchen, die in Lösungen von Elektrolyten suspendiert sind, konstant bleibt oder sich ändert, wenn man das Gemisch eine merkliche Zeitlang stehen lässt. Bei der Untersuchung der Beziehung zwischen der Beständigkeit einer Ölemulsion und der Potentialdifferenz an der Öl-Wassergrenzfläche erwies es sich als ratsam, die Stabilitätsmessungen während einer Woche nach Zusatz des Elektrolyten fortzusetzen. Daher war es notwendig, festzustellen, ob der Wert des Potentials im Verlauf dieses Zeitraumes eine Änderung erfuhr oder nicht. Die benutzte Emulsion und die Messmethoden waren genau die gleichen, wie in der vorangehenden Abhandlung angegeben. Wie dort wird die Abkürzung *Ö-W*-Potential für die Potentialdifferenz an der Öl-Wassergrenzfläche, und *G-W*-Potential für diejenige an der Glas-Wassergrenzfläche verwendet werden.

Tabelle 1 enthält einige Resultate, die beim Stehenlassen einer $BaCl_2$-haltigen Emulsion erhalten wurden. Die $BaCl_2$-Konzentration ist diejenige im Öl-Wassergemisch, und die Zeit ist die Anzahl von Tagen seit Zugabe der erforderlichen $BaCl_2$-Lösung zur reinen Öl-Wasseremulsion. Wie in der vorhergehenden Abhandlung ist die Potentialdifferenz durchwegs als Potential von Öl oder Glas minus Potential der Elektrolytlösung angenommen worden. In Tabelle 1 ist das Vorzeichen überall negativ.

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Neumann.

Tabelle 1.

0·1-millimol. $BaCl_2$		0·2-millimol. $BaCl_2$		1-millimol. $BaCl_2$		5-millimol. $BaCl_2$	
Zeit (Tage)	Ö-W Potential (Volt)	Zeit (Tage)	Ö-W-Potential (Volt)	Zeit (Tage)	Ö-W-Potential (Volt)	Zeit (Tage)	Ö-W-Potential (Volt)
0	0·044	0	0·0415	0	0·029	0	0·023
1	0·039	1	0·038	1	0·027	1	0·0195
7	0·029	4	0·031	2	0·025	2	0·018
13	0·018	8	0·023	4	0·020	4	0·015
		12	0·015	9	0·010	8	0·0095
		18	0·0155	12	0·0095	12	0·0075
		21	0·014	25	0·007	25	0·006

Diese Resultate sind in Fig. 1 dargestellt.

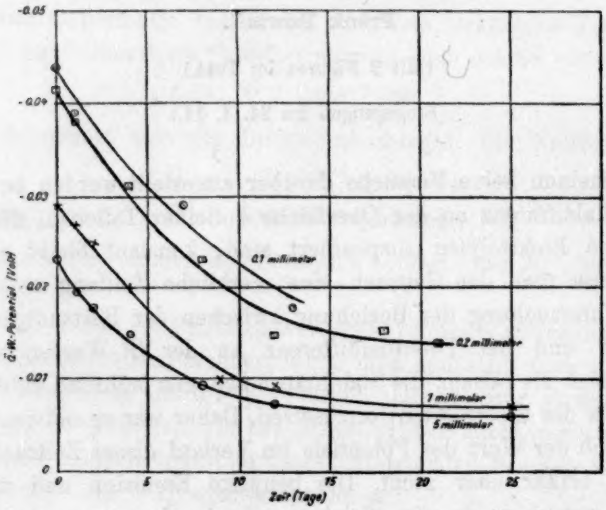


Fig. 1.

In allen diesen Fällen gaben die Messungen einen konstanten Wert für das *G-W*-Potential. Die Bedingungen hinsichtlich dieses sind indessen nicht die gleichen wie hinsichtlich des *Ö-W*-Potentials. Die Ölteilchen sind mit der Elektrolytlösung, gegen die das Potential gemessen wird, während der ganzen Zeit seit Zusatz des Elektrolyten, in Berührung, aber mit der Glasoberfläche, an der die Potentialdifferenz gemessen wird, kommt die Lösung nur wenige Minuten vor Vornahme der Ablesungen in Berührung.

Bei der Anstellung der Messungen nach verschiedenen Zeiträumen wurde darauf geachtet, Teilchen von der gleichen Grösse wie im ursprünglichen Gemisch zu verwenden, obgleich die Geschwindigkeit nur wenig, wenn überhaupt, mit der Grösse des Teilchens variiert.

Um mit Sicherheit festzustellen, dass die Änderung nicht darauf beruhte, dass etwas aus den Glasgefässen gelöst wurde (obgleich diese gründlich ausgedämpft worden waren), wurden ganz ähnliche Emulsionen in Reagensgläschen aus Quarz, Jenaer und gewöhnlichem Glas stehen gelassen. Die Konzentration des $BaCl_2$ betrug 1 Millimol pro Liter. Die im Quarzrohr aufbewahrte Emulsion gab die folgenden Resultate, die in Fig. 2 dargestellt sind. Das Vorzeichen des Potentials ist immer negativ.

Zeit (Tage)	0	2	4	9	14	33	60
Potential (Volt)	0·027	0·022	0·020	0·016	0·0145	0·011	0·011

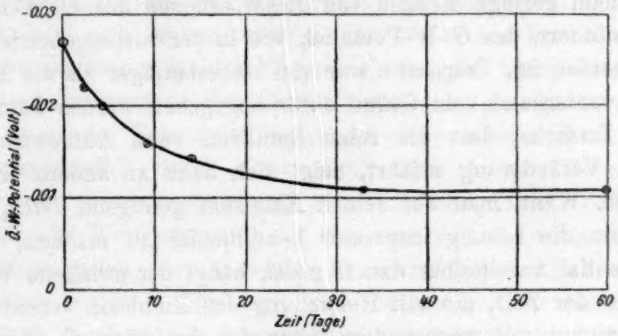


Fig. 2.

Die Resultate mit den in den andern Rohren aufbewahrten Emulsionen waren fast identisch mit diesen. Sie zeigen, dass der Wert des *Ö-W*-Potentials allmählich auf einen Gleichgewichtswert sinkt, und dass die Geschwindigkeit der Änderung mit der Annäherung an das Gleichgewicht abnimmt. Man wird bemerken, dass sich in jedem Falle ein solcher Wert einstellt, wie er anfänglich durch eine höhere $BaCl_2$-Konzentration hervorgebracht worden wäre. Eine ganz ähnliche Wirkung wurde mit $NaCl$ und $Ba(NO_3)_2$ beobachtet und scheint für beständige Elektrolyte allgemein zu sein.

Das *Ö-W*-Potential der reinen Emulsion erfährt mit der Zeit ebenfalls eine Veränderung. Obgleich der Verlauf derselben nicht eingehend untersucht worden ist, so bleibt doch offenbar der Wert eine Zeitlang fast konstant, fällt dann langsam, worauf wieder wenig oder gar keine Änderung eintritt. Die folgenden Zahlen können als Beispiel angesehen werden. (Alle Potentiale sind negativ.) Vgl. die Zusammenstellung S. 114.

Wie in Gegenwart von zugefügtem Elektrolyten ergaben die Messungen für das *G-W*-Potential konstante Werte. Alle Emulsionen wurden auf die gleiche Weise hergestellt und in einem Jenaer Kolben aufbewahrt, der zur Entnahme von Proben häufig geöffnet wurde. Die Änderung

Emulsionspräparat	Zeit seit Herstelluug (Tage)	*Ö-W*-Potential (Volt)
a	0	0·042
	15	0·041
	45	0·040
	130	0·018
b	0	0·045
	21	0·045
c	0	0·049
	29	0·020

kann indessen nicht von der Absorption von CO_2 aus der Luft herrühren, denn geringe Mengen von dieser erhöhen das *Ö-W*-Potential, aber vermindern das *G-W*-Potential, wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt worden ist. Präparat *c* war viel unbeständiger als die Mehrzahl, obgleich vorderhand kein Grund dafür angegeben werden kann.

Die Tatsache, dass die reine Emulsion beim Aufbewahren eine langsame Veränderung erfährt, zeigt sich auch an andern Potentialmessungen. Wenn man der reinen Emulsion genügend $BaCl_2$-Lösung zufügt, um die Lösung insgesamt 1-millimolar zu machen, und das *Ö-W*-Potential unmittelbar darauf misst, hängt der erhaltene Wert von der Länge der Zeit, die seit Herstellung der Emulsion verstrichen ist, ab und nimmt mit wachsendem Alter der Emulsion ab, wie es die folgende Tabelle zeigt.

Alter der Emulsion (Tage)	1	12	23	40	70	160	190
Potent. unmittelb. nach Zusatz von $BaCl_2$ (Volt)	0·027	0·027	0·024	0·021	0·016	0·012	0·012

Es ist ersichtlich, dass der Wert des *Ö-W*-Potentials erst eine Änderung zeigte, nachdem über 12 Tage seit Bereitung der Emulsion verflossen waren. Für gewöhnlich erstreckte sich dieser Zeitraum auf ungefähr drei Wochen, obgleich er bei den verschiedenen Präparaten etwas verschieden war. Wiederum ist der für das *G-W*-Potential erhaltene Wert konstant und daher unabhängig vom Alter der zu seiner Ermittlung benutzten Emulsion.

Es wurde beobachtet, dass der nach Zusatz von $BaCl_2$ erhaltene Wert, wenn die Emulsion schon 160 Tage alt war, nämlich — 0·012 Volt, wie oben angegeben, sich nicht änderte, wenn man das Gemisch stehen liess, während unter ähnlichen Bedingungen, ausgenommen dass man das $BaCl_2$ bald nach Herstellung der (selben) Emulsion zufügte, der Anfangswert — 0·027 betrug, jedoch allmählich auf — 0·011 Volt fiel. Es kann von Bedeutung sein, dass dieser Gleichgewichtswert — 0·011 Volt dem Wert — 0·012 Volt, der keine Änderung mit der Zeit zeigte, sehr nahe liegt.

Freundlich[1]) fand, dass die zur Fällung eines bestimmten As_2S_3-Präparats erforderliche Konzentration an $Al_2(SO_4)_3$ kleiner wurde, wenn das Alter desselben zunahm. Wie die Betrachtung der in der nächsten Abhandlung angegebenen Resultate zeigen wird, entspricht dies gerade einer Verminderung des Wertes der Potentialdifferenz, die unmittelbar nach dem Zusatz des $Al_2(SO_4)_3$ vorhanden ist, mit zunehmendem Alter der verwendeten kolloiden Lösung, gemäss den Angaben, die eben für $BaCl_2$ und die Ölemulsion gemacht worden sind.

Die allmähliche Änderung, der der Wert des *Ö-W*-Potentials sowohl in Gegenwart wie in Abwesenheit von zugefügtem Elektrolyten unterliegt, lässt sich schwer erklären. Bei der reinen Emulsion ist der Verlauf der Änderung nicht sehr gut definiert und ist hier nicht systematisch verfolgt worden. Für Elektrolytzusatz ist gezeigt worden, dass sich der Wert der Potentialdifferenz auf einen solchen Betrag ändert, wie er ursprünglich durch Verwendung einer höhern Konzentration hervorgebracht worden wäre; mit 1-millimolarem $BaCl_2$ z. B. wurde schliesslich ein Wert errreicht, der sich unmittelbar nur in Gegenwart einer Konzentration von ungefähr 15 Millimol pro Liter eingestellt haben würde. Es ist wohlbekannt, dass die Menge einer von Holzkohle oder andern Adsorbenzien adsorbierten Substanz während der ersten wenigen Minuten rasch zunimmt, worauf die weitere Adsorption langsam bis zur Erreichung des Gleichgewichts verläuft. Aber das Potential nach Elektrolytzusatz zeigt keine allmähliche Änderung vom Wert für die reine Emulsion bis zum Gleichgewichtswert, denn es tritt ein deutlicher Knick der Kurve, die die Potentialänderung mit der Zeit darstellt, ein. Z. B. änderte sich in dem oben angegebenen Fall bei Zusatz von 2-millimolarer $BaCl_2$-Lösung zu einem gleichen Volumen frischer reiner Emulsion das Potential von $-0{\cdot}046$ auf $-0{\cdot}027$ Volt, bevor eine Messung beendet werden konnte, d. h. in 5 bis 10 Minuten; trotzdem fand während der nächsten 24 Stunden nur eine weitere Änderung um 0·003 Volt statt, obgleich der Wert noch sehr weit vom Gleichgewichtswert entfernt lag. Die Anzeichen sprechen daher für die Auffassung, dass die ganze Veränderung sich aus zwei Vorgängen zusammensetzt, von denen der erste sehr rasch verläuft und zu einem temporären Gleichgewicht führt, und dieses wird dann durch eine langsame Änderung gestört, bis sich schliesslich Gleichgewicht einstellt. Die Leitfähigkeit der Emulsion ändert sich während der langsamen Potentialänderung nicht, da aber die „Adsorption" während der ersten wenigen Minuten so gering ist, dass die Leitfähigkeit nicht merklich berührt wird, kann

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 567 (1912).

dies nicht als ein Beweis dafür angesehen werden, dass die spätere Änderung nicht von einer Vermehrung der adsorbierten Menge herrührt.

Mit Elektrolyten wie $AlCl_3$ und $ThCl_4$, ist die Änderung des Potentials komplizierter als in einer Emulsion, die einen beständigen Elektrolyten wie $BaCl_2$ enthält, denn die erstern Stoffe sind in Lösung etwas hydrolysiert, und der Betrag der Hydrolyse wächst mit dem Alter der Lösung, zumindest bis zu einem bestimmten Punkt. Mit diesen beiden Stoffen erfolgt die langsame Potentialänderung gewöhnlich in der entgegengesetzten Richtung als mit $BaCl_2$, d. h. nach einem Wert zu, der anfänglich mit einer kleinern Konzentration gefunden werden würde. Ferner ändert sich in dem Falle das *G-W*-Potential in derselben Richtung, während mit $BaCl_2$ keine Änderung zu beobachten war. Die folgenden Angaben können als Beispiele betrachtet werden.

		Ö-W-Potential (Volt)	*G-W*-Potential (Volt)
Reine Emulsion		— 0·046	— 0·089
0·05 millimol. $ThCl_4$	anfänglich	+ 0·029	+ 0·038
	nach 13tägigem Stehen	— 0·022	— 0·070
1-millimol. $AlCl_3$	anfänglich	+ 0·002	+ 0·024
	nach 1tägigem Stehen	— 0·008	+ 0·021

Der Unterschied im Verhalten mit den beiden Klassen von Elektrolyten ist leicht zu erklären. Da die $AlCl_3$- und $ThCl_4$-Lösungen beim Gebrauch frisch verdünnt werden, ist sicher, dass die Hydrolyse beim Stehen zunehmen musste, unter Verschwinden von Al'''- oder Th''''-Ionen und Bildung von Hydroxyd oder basischem Hydroxyd. In der vorangehenden Arbeit ist Beweismaterial dafür beigebracht worden, dass die letztern Substanzen beim Hervorbringen eines positiven Potentials weniger wirksam sind als die Ionen. Es kann daher nicht überraschen, wenn sich der Wert der Potentialdifferenz beim Stehenlassen der Emulsion mit diesen Elektrolyten auf einen Betrag ändert, der einer weniger konzentrierten Lösung entspricht, und dass sich in diesem Falle auch das *G-W*-Potential in derselben Richtung ändert.

Es ist indessen wahrscheinlich, dass die in Gegenwart verdünnter Lösungen von $AlCl_3$ und $ThCl_4$ beobachteten Änderungen in Wirklichkeit die Differenz zweier entgegengesetzter Effekte sind, 1. der Tendenz, sowohl des *Ö-W*- wie auch des *G-W*-Potentials, einen Wert anzunehmen, der sich anfänglich in Gegenwart einer niedrigern Konzentration einstellt, infolge der zunehmenden Hydrolyse der Salze und 2. der Tendenz des *Ö-W*-Potentials, einen Wert anzunehmen, der sich anfänglich in Gegenwart einer höhern Konzentration findet, infolge des

Vorgangs, der das gleiche Verhalten in Gegenwart von $BaCl_2$ veranlasst. Die Beobachtungen in ein oder zwei Fällen stützen diese Ansicht. Zum Beispiel wurden in Gegenwart einer 0·01-millimolaren $AlCl_3$-Lösung die folgenden Werte für das *Ö-W*-Potential erhalten: Unmittelbar nach dem Zusatz des $AlCl_3$ — 0·038 Volt, nach zwei Tagen — 0·041 Volt, nach 11 Tagen — 0·022 Volt. Hier übt offenbar 1 während der ersten zwei Tage den grössern Einfluss aus, während später die Wirkung von 2 vorherrscht. Bei höhern Konzentrationen von $AlCl_3$ überwiegt indessen der Einfluss von 1 gewöhnlich denjenigen von 2 überall.

Zusammenfassung.

Beim Zusatz von Elektrolyt zu einer reinen Öl-Wasseremulsion ändert sich die Potentialdifferenz an der Grenzfläche augenblicklich oder fast augenblicklich auf einen Wert, der von der Konzentration des Elektrolyten abhängt. Darauf findet langsam eine weitere Änderung statt, bis Gleichgewicht erreicht ist. Diese langsame Änderung erweist sich nicht einfach als Fortsetzung des schnellen Vorganges. In Gegenwart eines beständigen Elektrolyten wie $BaCl_2$ führt die langsame Änderung zu einem Wert, der sich anfänglich mit einer höhern Elektrolytkonzentration eingestellt haben würde. Mit Stoffen wie $AlCl_3$ ist dagegen die langsame Änderung entgegengesetzt gerichtet, weil die zunehmende Hydrolyse den Ersatz der Al'''-Ionen durch Hydroxyd bewirkt, und daher ist das Potential bestrebt, sich nach einem Wert zu verändern, der einer weniger konzentrierten Lösung entspricht.

University of Liverpool, Muspratt Laboratory of Physical and Electrochemistry, Juli 1913.

Die Beziehung zwischen der Beständigkeit einer Ölemulsion und der Potentialdifferenz an der Öl-Wassergrenzfläche und die Koagulation kolloider Suspensionen.

Von

Frank Powis[1]).

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 14.)

Einleitung. Während der letzten zwanzig Jahre ist viel Arbeit darauf verwendet worden, die Faktoren zu ermitteln, die die Beständigkeit oder Unbeständigkeit kolloider Lösungen und gröberer Suspensionen bestimmen, und als Ergebnis sind viele Theorien aufgestellt worden. Diejenige von ihnen, die sich der grössten Gunst erfreut zu haben scheint, ist die von Hardy[2]) herrührende, der annahm, dass Elektrolyte rasche Fällung bei derjenigen Konzentration bewirken, bei der das Grenzflächenpotential auf Null heruntergedrückt wird, d. h. beim isoelektrischen Punkt. Bredig[3]) wies darauf hin, dass im Lippmannschen Phänomen die Oberflächenspannung ein Maximum erreicht, wenn die Potentialdifferenz Null wird, und falls dasselbe für kolloide Teilchen gilt, sollte ihr Bestreben, zusammenzufliessen, am grössten sein, wenn das Grenzflächenpotential Null ist. Burton[4]) schloss, dass seine Versuche mit kolloidem Silber, Gold und Kupfer Hardys Ansicht bestätigten, wonach die Teilchen koagulieren, wenn sie ihre Ladung einbüssen.

Ellis[5]) machte einige Versuche über den Einfluss von *NaOH* und *HCl* auf die Beständigkeit einer Ölemulsion und die Potentialdifferenz an der Grenzfläche Öl-Wasser und schloss, dass diese parallel verliefen, und dass daher die Emulsion im isoelektrischen Punkt die höchste Unbeständigkeit zeigte. Bei der Untersuchung der Wirkung von Aluminium-

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Proc. Roy Soc. **66**, 110 (1900).

[3]) Anorg. Fermente, Leipzig 1901.

[4]) Phil. Mag. [6] **12**, 472 (1906) und [6] **17**, 583 (1909).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 597 (1912).

und Thoriumsalzen in der Absicht, Aufschluss über die Ursache der „unregelmässigen Reihen" zu erlangen, fand ich, dass diese Ergebnisse nicht in befriedigender Übereinstimmung mit Ellis' Schlussfolgerung standen, und deshalb entschloss ich mich, eine eingehendere Untersuchung der Beziehung zwischen der Beständigkeit und der Potentialdifferenz anzustellen.

Methoden. Viele von den in den vorangehenden Abhandlungen erwähnten Potentialmessungen sind im Zusammenhang mit diesen Potential-Stabilitätsbestimmungen ausgeführt worden, daher gelten alle dort gemachten Bemerkungen hinsichtlich dieser Messungen oder der Emulsion auch hier.

Zum Vergleich der Trübung verschiedener Emulsionsproben benutzte Ellis eine vereinfachte Form des Richardsschen Nephelometers. Ich fand indessen, dass die damit erhaltenen Resultate nicht sehr zuverlässig waren, und ich habe daher von seinem Gebrauch abgesehen. Statt dessen wurden Gemische mit Wasser hergestellt, die das 1·0-, 0·75-, 0·5- und 0·25-fache der Ölteilchenkonzentration enthielten, die ursprünglich in jedem der Gemische, welche zur Stabilitätsbestimmung stehen gelassen wurden, vorhanden gewesen war, und diese dienten als Standards. Die Trübung der Emulsion in jeder Röhre wurde bestimmt, indem man sie in solcher Stellung neben den Standard hielt, dass helles Licht durch ein Fenster auf die Röhren fiel, während ein Stück schwarzer Sammt in einiger Entfernung hinter ihnen einen sehr dunklen Hintergrund bildete. Wenn die Trübung etwa 0·6 betrug, so konnte man leicht sehen, dass sie zwischen den Standards 0·75 und 0·5 lag, und dass sie ungefähr 0·8 von dem ersten und das 1·2-fache des letztern betrug, daher musste die Trübung annähernd 0·6 sein. Um Fehler infolge ungleicher Beleuchtung der beiden Röhren zu vermeiden, wurde immer die Vorsichtsmassregel befolgt, die Trübung immer zuerst mit dem Standard rechts und dann links von der andern Röhre zu beurteilen. Alle benutzten Röhren hatten natürlich den gleichen Durchmesser. Als weitere Kontrolle der auf diese Weise erhaltenen Trübungsresultate wurde jedes Glied einer Reihe mit demselben Elektrolyten mit demjenigen verglichen, das die nächst kleinere Konzentration enthielt. Diese Methode ermittelt die relative Trübung aufeinander folgender Röhren und betont so das Auftreten aller plötzlichen Änderungen in der Kurve, die die Trübung in ihrer Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration darstellt. Durch Verwendung beider Methoden ist es möglich, die Trübung einer jeden Probe mit beträchtlicher Genauigkeit festzustellen und das Vorhandensein aller Eigentümlichkeiten in den Kurven ohne Zweifel zu bestimmen.

Im Zusammenhang mit der Verwendung der Standards zur Ausführung der Trübungsbestimmungen wurde bemerkt, dass ein solcher, der eine Ölkonzentration von nur 0·25 hatte, einen gewissen Bruchteil (etwa ein Drittel) seiner Trübung viel rascher verlor als ein solcher, dessen Ölkonzentration durch 1·0 ausgedrückt wird; wenn daher Trübungsbestimmungen ausgeführt werden sollten, wurden frische Standards durch Verdünnen der konzentrierten Mutteremulsion hergestellt. Diese zeigten während der zu den Stabilitätsbestimmungen in Gegenwart von Elektrolyten erforderlichen Zeiten keine merkliche Änderung.

Es sei hier auf die Beständigkeit der reinen Öl-Wasseremulsion hingewiesen. Wie in der ersten Abhandlung angegeben, hatte diese, frisch dargestellt, ein Aussehen, das dem unbewaffneten Auge ziemlich milchähnlich erschien. Gewöhnlich konnte ungefähr drei Wochen lang keine merkliche Änderung bemerkt werden. Nach dieser Zeit wurde sie allmählich weniger trübe, und beim Schütteln konnte man kleine Stücke von weissem „Schaum" darin umherschwimmen sehen. Nach ungefähr drei Monaten war die Trübung auf ungefähr ein Drittel bis ein Sechstel des ursprünglichen Wertes gesunken, obgleich verschiedene Präparate sich hinsichtlich ihrer Beständigkeit erheblich unterschieden. In allen folgenden Versuchen ist die Emulsion nur in ihrer beständigen Anfangsperiode benutzt worden.

Pickering[1]) gelangte bei Verwendung sehr konzentrierter Emulsionen von Paraffin in Wasser zu dem Schluss, dass die Gegenwart von nicht-emulgiertem Paraffin die „Entemulgierung" begünstigte. Dies traf für die in dieser Untersuchung verwendeten Emulsionen von Zylinderöl nicht zu, die sich indessen von den Pickeringschen durch einen nur äusserst geringen Ölgehalt unterschieden. Ungefähr 10 ccm der gleichen Emulsion wurden in 4 Reagensgläsern stehen gelassen, und zweien von ihnen wurden zuerst 2 Tropfen von dem Öl zugesetzt. Sie wurden fast jeden Tag einmal gelinde geschüttelt, um das nicht emulgierte Öl mit dem in der Emulsion in Berührung zu bringen. Nach einem Monat erwiesen sich die beiden, zu denen kein Öl gefügt worden war, etwas weniger trübe als die beiden andern.

Wenn man etwas von der reinen Emulsion und häufig auch die mit Elektrolyt versetzte Emulsion in einem Reagensglas ungestört stehen liess, war eine unerwartete Erscheinung zu beobachten. Nach ein oder zwei Tagen kann häufig am Boden eine Schicht bemerkt werden, die viel weniger trübe ist als die obere, und wenn man länger wartet, sieht man die Trennungslinie allmählich in der Röhre aufsteigen, bis

[1]) Journ. Chem. Soc. **91**, 2001 (1907).

sie oben den „Rahm" erreicht. Lässt man die Röhre ungestört, so ist die Trennungslinie praktisch horizontal, aber geringe Störungen veranlassen eine Vermischung der benachbarten Teile der beiden Schichten, worauf einige Zeit verstreichen muss, bevor die Trennung wieder horizontal wird. Eine genaue Messung der Aufstiegsgeschwindigkeit der Trennungslinie ist bisher noch nicht ausgeführt worden, aber für die reine Emulsion beträgt ihre Grössenordnung 0·5 cm im Tag. Jede Schicht ist augenscheinlich durchaus homogen, und bei Verwendung der reinen Emulsion ist die Trübung der untern ungefähr ein Viertel von derjenigen der obern. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass kein merklicher Unterschied, sowohl in der mittlern Grösse als auch in dem Grenzflächenpotential der Teilchen der beiden Schichten vorhanden war. Wegen der vereinigten Wirkung der Schwere und der geringen Brownschen Bewegung war zu erwarten, dass die Konzentration der Ölteilchen nach der Oberfläche zu allmählich zunehmen würde, und es ist schwer, eine Erklärung für die obige Beobachtung zu geben.

Um alle Fehler infolge dieser Trennung in Schichten zu vermeiden, wurde jede Röhre vor der Trübungsmessung einige Minuten lang genügend bewegt, um die Ölteilchen überall gleichmässig zu verteilen, obgleich andererseits die Bewegung möglichst nicht so stark sein sollte, um etwa schon gebildete Gruppen von Teilchen zu zerteilen. Ein weiterer Vorteil der Verfolgung der Koagulation durch die Trübungsänderung des ganzen Volumens, und nicht einer auf dem Boden der nicht bewegten Röhre entnommenen Probe, wie es Ellis getan hat, besteht darin, dass die Verminderung der Trübung dann nur von der Koagulation der Ölteilchen abhängt und nicht gemeinsam von dieser und der Geschwindigkeit, mit der die Teilchen durch die wässerige Phase aufsteigen.

Experimentelle Ergebnisse. In jedem Falle wurden die Potentialmessungen an Proben der Emulsion angestellt, die zu den Trübungsbestimmungen stehen gelassen wurden. Jede Röhre wurde täglich einmal sachte umgekehrt, während die Trübungsmessungen im Gange waren, um alle Ölteilchen, die an die Oberfläche gestiegen waren, mit der Flüssigkeit zu vermischen, und die Bedingungen auf diese Weise möglichst konstant zu halten. Sie waren natürlich mit einem Kork verschlossen, um Staub und Laboratoriumsdämpfe auszuschliessen.

Es sei daran erinnert, dass die Herstellung der Gemische durch Vermengen gleicher Volumina von Elektrolytlösung und von reiner Emulsion erfolgte, weshalb man in jedem Falle ursprünglich die gleiche

Konzentration an Ölteilchen hatte, dass auch die $AlCl_3$- und $ThCl_4$-Lösung frisch verdünnt wurden, und dass bei Verwendung des letztern Salzes auch die konzentrierte Lösung frisch bereitet wurde.

Tabelle 1 gibt eine Zusammenfassung der Potential- und Trübungsmessungen in der ersten Reihe von Bestimmungen in Gegenwart von KCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$ und $ThCl_4$. Die Potentialwerte sind die in der frühern Abhandlung für Emulsion B angegebenen — und es mag daran erinnert werden, dass sie sobald wie möglich nach Zusatz des

Tabelle 1.

Konzentration (K) (Millimol/Liter)	$\sqrt[3]{K}$	Ö-W-Potential (Volt)	Trübung nach 2 Tagen	Trübung nach 4 Tagen
		Kaliumchlorid.		
0	0	— 0·046	1·0	1·0
0·2	0·585	— 0·0505	1·0	1·0
0·4	0·74	—	1·0	0·8
1	1·00	— 0·0595	1·0	0·85
2·5	1·36	— 0·0615	1·0	0·8
5	1·71	— 0·0515	0·9	0·6
10	2·15	—	0·7	0·6
25	2·92	— 0·037	0·6	0·3
50	3·68	—	0·4	0·2
100	4·64	— 0·022	0·6	0·3
250	6·30	—	0·6	0·3
250	6·30	— 0·012	0·5	0·3
500	7·94	— 0·008	0·25	0·1
1000	10·0	—	0·3	0·15
1500	11·4	—	0·15	0·05
		Baryumchlorid.		
0	0	— 0·046	1·0	1·0
0·1	0·464	—	1·0	1·0
0·2	0·585	— 0·0435	1·0	0·95
0·5	0·794	—	0·9	0·8
1	1·00	— 0·0305	0·75	0·55
2	1·26	—	0·5	0·35
5	1·71	— 0·025	0·45	0·35
10	2·15	—	0·4	0·25
25	2·92	— 0·008	0·4	0·3
50	3·68	—	0·4	0·15
56	3·83	— 0·004	—	—
100	4·64	—	0·35	0·15
125	5·00	+ 0·002	—	—
250	6·30	+ 0·001	0·4	0·2
500	7·94	—	0·2	0·1
750	9·09	ca. + 0·004	0·1	0·05

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Konzentration (K) (Millimol/Liter)	$\sqrt[3]{K}$	Ö-W-Potential (Volt)	Trübung nach 1 Tag	Trübung nach 2 Tagen
		Aluminiumchlorid.		
0	0	— 0·047	1·0	1·0
0·005	0·171	—	1·0	1·0
0·01	0·215	— 0·038	0·8	0·75
0·02	0·271	—	0·35	0·05
0·05	0·368	— 0·017	0·35	0·05
0·1	0·464	—	0·35	0·05
0·2	0·585	— 0·0085	0·3	0·15
0·5	0·794	—	0·2	0·05
1	1·00	+ 0·0025	0·3	0·05
2	1·26	—	0·25	0·05
5	1·71	—	0·25	0·05
10	2·16	+ 0·0035	0·4	0·15
20	2·71	—	0·3	0·05
50	3·68	—	0·35	0·15
100	4·64	+ 0·005	0·6	0·3
200	5·85	—	0·6	0·4
500	7·94	+ 0·005	0·6	0·45
		Thoriumchlorid.		
			nach 2 Tagen	nach 4 Tagen
0	0	— 0·048	1·0	1·0
0·001	0·100	— 0·0475	1·0	1·0
0·002	0·126	—	1·0	1·0
0·005	0·171	— 0·0395	1·0	0·9
0·01	0·215	— 0·0065	0·3	0·02
0·02	0·271	+ 0·0085	0·2	0·02
0·05	0·368	+ 0·029	1·0	1·0
0·1	0·464	—	1·0	1·0
0·2	0·585	—	1·0	1·0
0·5	0.794	+ 0·052	1·0	1·0
1	1·00	—	1·0	1·0
5	1·71	+ 0·0235	0·4	0·3
20	2·71	+ 0·017	0·45	0·4
200	5·85	+ 0·007	0·65	0·6

Elektrolyten erhalten wurden, d. h. es sind die Werte am Ende der in der vorangehenden Abhandlung erwähnten raschen Änderung. In jedem Falle erfolgte die Messung der Trübung nach 1, 2, 4 und 6 Tagen und in manchen Fällen auch nach längern Zeiträumen, aber es wird genügen, die Werte nach 2 und 4 Tagen anzugeben, ausgenommen für $AlCl_3$, durch das so viele nach zwei Tagen fast vollständig koa-

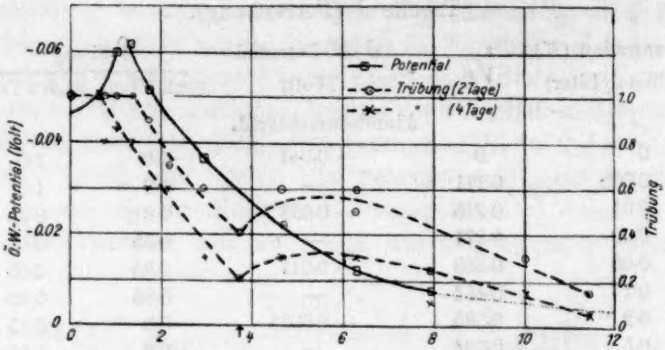


Fig. 1. Kubikwurzel aus der Konzentration von *KCl* in Millimol/Liter.

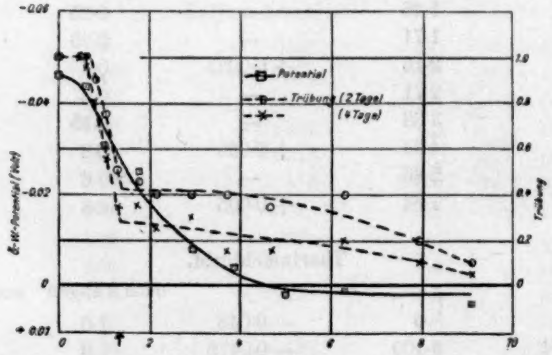


Fig. 2. Kubikwurzel aus der Konzentration von $BaCl_2$ in Millimol/Liter.

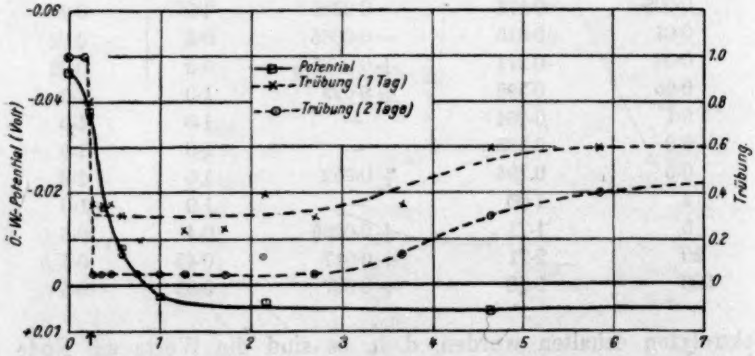


Fig. 3. Kubikwurzel aus der Konzentration von $AlCl_3$ in Millimol/Liter.

guliert wurden, daher sind hier statt dessen die Werte nach 1 und 2 Tagen angeführt. Wie in den vorhergehenden Abhandlungen wird die Abkürzung *Ö-W*-Potential zur Bezeichnung der Potentialdifferenz an der Grenzfläche Öl-Wasser benutzt werden.

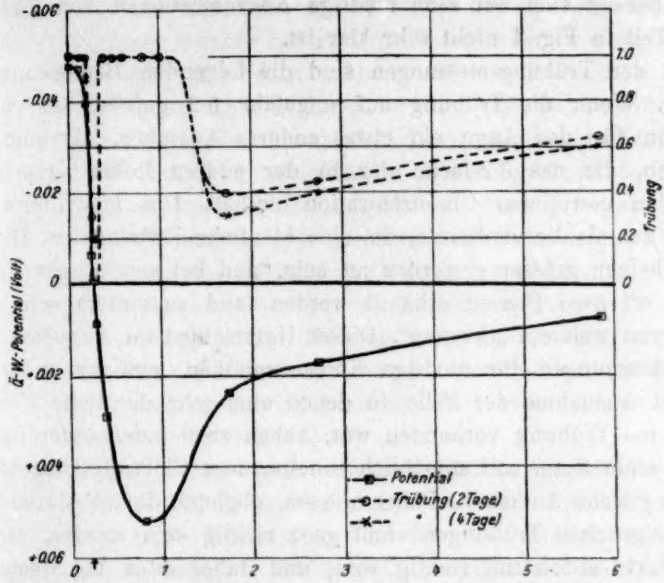


Fig. 4. Kubikwurzel aus der Konzentration von $ThCl_4$ in Millimol/Liter.

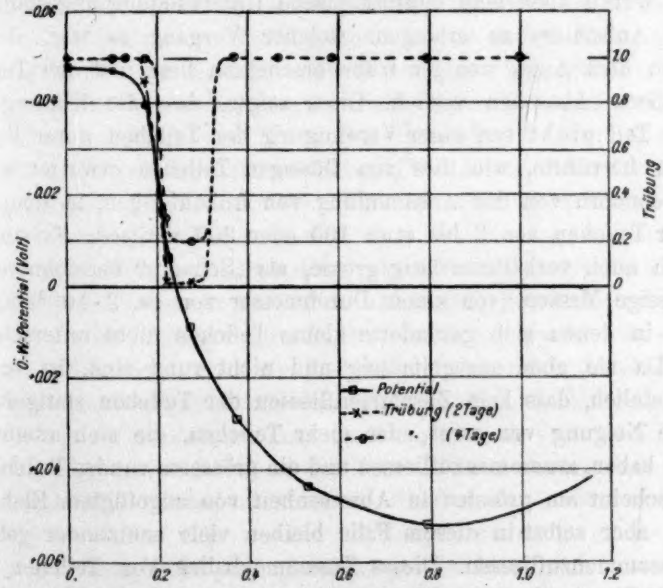


Fig. 5. Kubikwurzel aus der Konzentration von $ThCl_4$ in Millimol/Liter.

Die Resultate für jeden Elektrolyten sind in den begleitenden Kurven gegen die Kubikwurzel aus der Konzentration aufgetragen.

Fig. 5 bezieht sich auf sehr niedrige Konzentrationen von $ThCl_4$, da dieser Teil in Fig. 4 nicht sehr klar ist.

Zu den Trübungsmessungen sind die folgenden Bemerkungen zu machen. Wenn die Trübung auf ungefähr 0·2 gefallen ist, hat die Emulsion für das Auge ein etwas anderes Aussehen, als eine reine Emulsion, die das 0·2-fache der in der andern Röhre ursprünglich vorhanden gewesenen Ölkonzentration enthält. Die koagulierte sieht weisser aus als die verdünnte, die eine bläuliche Färbung hat. Die Teilchen scheinen grösser geworden zu sein, und bei sorgfältiger Prüfung können oft zwei Phasen erkannt werden, und ausserdem sehr kleine Stücke von weissem „Schaum". Dieser Unterschied im Aussehen macht die Bestimmungen für niedrige Konzentrationen weniger zuverlässig, aber mit Ausnahme der Fälle, in denen eine sehr deutliche Verschiedenheit der Trübung vorhanden war, haben zwei aufeinander folgende Röhren einer Reihe mit allmählich zunehmender Elektrolytkonzentration fast das gleiche Aussehen. Daher müssen, obgleich die absoluten Werte dieser schwachen Trübungen nicht ganz richtig sein werden, die relativen Werte annähernd richtig sein, und daher auch die Gestalt der Kurven.

Es wurde auch eine mikroskopische Untersuchung angestellt, um darüber Aufschluss zu erlangen, welcher Vorgang es war, der die Emulsion dem Auge weniger trübe erscheinen liess und den Teilchen ein gröberes Aussehen verlieh. Diese zeigte, dass die Klärung zum grössten Teil nicht von einer Vereinigung der Teilchen unter Bildung grösserer herrührte, wie dies von flüssigen Teilchen erwartet werden könnte, sondern von der Ansammlung von Anhäufungen, in denen die Zahl der Teilchen von 2 bis etwa 100 oder 200 variierte. Es sind gewöhnlich auch verhältnismässig grosse, als „Schaum" bezeichnete, unregelmässige Massen (von einem Durchmesser von ca. $2 \cdot 10^{-3}$ cm) vorhanden, in denen sich gesonderte kleine Teilchen nicht unterscheiden lassen. Da sie aber unregelmässig und nicht rund sind, ist es sehr wahrscheinlich, dass kein Zusammenfliessen der Teilchen stattgefunden hat. Die Neigung von zwei oder mehr Teilchen, die sich aneinander geheftet haben, zusammenzufliessen und ein grösseres rundes Teilchen zu bilden, scheint am grössten in Abwesenheit von zugefügtem Elektrolyt zu sein, aber selbst in diesem Falle bleiben viele aneinander geheftet, ohne zusammenzufliessen. Dieses Zusammenballen von Teilchen ohne Zusammenfliessen deutet wohl darauf hin, dass die Oberflächenspannung bei der Koagulation der Kolloide nicht die wichtige Rolle spielt, die ihr oft zugeschrieben wird.

Erörterung der Resultate. Die Prüfung der Kurven zeigt, dass, allgemein genommen, wenn das Potential niedrig ist, die Koagulation relativ rasch erfolgt, und wenn es hoch ist, die Koagulation relativ langsam vor sich geht. Aber es ist ganz klar, dass die Potential- und Trübungskurven nicht parallel verlaufen. Dies gilt besonders für $AlCl_3$, in welchem Falle trotz der allmählichen Änderung des Potentials mit steigender Konzentration alle Trübungskurven einen plötzlichen Abfall innerhalb eines sehr geringen Konzentrationsbereichs zeigen. Die Betrachtung der Kurven für die andern Chloride lehrt, dass für jedes von ihnen ein kleines Konzentrationsbereich besteht, innerhalb dessen sich ein grosser Unterschied in der Trübung, aber nur ein sehr kleiner im Potential findet. Für die Konzentrationen der vier Elektrolyte, bei denen sich die vier Trübungskurven mit zunehmender Konzentration von einem mehr oder minder senkrechten einem mehr oder weniger wagerechten Verlauf zuwenden (in den Figuren durch einen Pfeil angedeutet), finden wir: KCl 51, $BaCl_2$ 2·2, $AlCl_3$ 0·02 und $ThCl_4$ 0·007 Millimol pro Liter. Das anfängliche *Ö-W*-Potential in Volt für diese Konzentrationen betrug: KCl — 0·030, $BaCl_2$ — 0·028, $AlCl_3$ — 0·030 und $ThCl_4$ zwischen — 0·005 und — 0·039. Im letztern Falle war wegen der Steilheit der Kurve der genaue Wert schwer zu ermitteln. Zwei frühere Bestimmungen mit $BaCl_2$ hatten beide eine ähnliche Änderung in der Richtung der Trübungskurven bei der Konzentration, bei der das anfängliche *Ö-W*-Potential — 0·030 Volt betrug, ergeben. Die Übereinstimmung dieser Potentialwerte, obgleich die Elektrolytkonzentration enorm variiert, ist ziemlich auffallend und führte auf den Gedanken, dass das Potential von annähernd — 0·030 Volt von besonderer Wichtigkeit sein muss. Die schliesslich gezogene Folgerung war, dass das Potential von 0·030 Volt (absolut) ein kritisches Potential ist, oberhalb dessen die Emulsion beständig, unterhalb dessen sie jedoch unbeständig ist. Der Grad der Unbeständigkeit ist offenbar vom Potential unabhängig, wenn dieses unterhalb 0·030 Volt liegt, und die Beständigkeit nimmt nicht plötzlich ab, wenn der isoelektrische Punkt erreicht wird. Da die Beständigkeit von dem Wert des Potentials abhängt, unabhängig vom Vorzeichen, wird es zweckmässig sein, mit Abnahme des Potentials eine Änderung von einem höhern auf einen niedrigern absoluten Wert zu bezeichnen, einerlei, ob das Zeichen positiv oder negativ ist, ausgenommen in einigen Fällen, in denen diese Bezeichnungsweise zu Zweideutigkeit Veranlassung geben könnte.

Würde sich der Wert des *Ö-W*-Potentials beim Stehenlassen der Emulsion in Gegenwart von Elektrolyten nicht verändern, so wäre viel

leichter sofort zu erkennen, ob die obige Schlussfolgerung richtig ist oder nicht. Wie aber in der vorhergehenden Arbeit angegeben, kann eine beträchtliche Änderung stattfinden, und daher wird es besser sein, die Ergebnisse für jeden Elektrolyten gesondert zu betrachten.

Aluminiumchlorid. Es ist zweckmässig, auf dieses zuerst einzugehen, weil infolge von zwei entgegengesetzten Wirkungen sich das Potential nur langsam und in geringem Masse mit der Zeit ändert, wie in der vorhergehenden Arbeit beschrieben. Deshalb sind die durch diese Änderung verursachten Komplikationen gering. Ein Blick auf die Tabelle und die Kurven zeigt, dass sowohl nach ein wie nach zwei Tagen die Trübung für alle Konzentrationen zwischen 0·02 und 50 Millimol im Liter annähernd die gleiche war, obgleich das *Ö-W*-Potential in diesem Konzentrationsgebiet von — 0·030 bis + 0·0045 Volt variiert, und dieses Gebiet daher den isoelektrischen Punkt einschliesst. Es ist somit ganz klar, dass die Beständigkeit nicht parallel mit dem Potential geht. Mit 0·005 Millimol pro Liter, wobei das anfängliche Potential — 0·042 Volt beträgt, ist die Emulsion beständig, während sie mit 0·01 Millimol pro Liter, wobei das anfängliche Potential — 0·038 beträgt, sich an der Grenze zwischen beständig und unbeständig zu befinden scheint. Nach zwei Tagen ausgeführte Messungen zeigten, dass für alle Konzentrationen zwischen 0·01 und 2 Millimol pro Liter das *Ö-W*-Potential etwas niedriger geworden war, als der oben angegebene Anfangswert, während in den übrigen keine merkliche Änderung eingetreten war. Da sich das *Ö-W*-Potential in keinem Falle von einem Wert oberhalb 0·030 Volt (absolut) auf einen solchen darunter ändert, entstehen hier keine Komplikationen infolge dieses Umstandes, wie in manchen andern Fällen.

Es bleibt noch zu erklären, wieso die Beständigkeit für Konzentrationen, die von 50 bis 500 Millimol pro Liter ansteigen, allmählich zunimmt, obgleich das Potentlal in dem ganzen Bereich + 0·005 Volt beträgt. Es ist indessen zu beachten, dass selbst die beständigste dieser Emulsionen viel unbeständiger ist, als diejenigen mit niedrigen Konzentrationen mit einem Potential von über 0·030 Volt (absolut). Genau die gleiche Wirkung ist bei den höhern Konzentrationen von $ThCl_4$ beobachtet worden und auch bei einigen vorläufigen Bestimmungen mit $Al_2(SO_4)_3$. Die Ursache dieses Effekts ist noch nicht ermittelt worden, obgleich er von der vielleicht wenig grössern Viskosität dieser Lösungen herrührt.

Kaliumchlorid. In diesem Falle zeigen die Trübungskurven keinen so plötzlichen Übergang von dem beständigen zum unbeständigen Teil wie diejenigen für $AlCl_3$. Eine Prüfung zeigt indessen, dass, im ganzen genommen, jede von ihnen in dieselben drei Teile zerlegt werden kann

wie beim $AlCl_3$, nämlich einen horizontalen, dem Maximum entsprechenden Abschnitt, für niedrige Konzentrationen, dann einen Abschnitt, in dem die Trübung rasch fällt, gefolgt von einem andern Teil, der, im ganzen, fast horizontal verläuft. Diese drei stellen daher bzw. einen beständigen Teil, einen Zwischenteil und einen unbeständigen Teil dar. Der Wendepunkt beider Trübungskurven vom zweiten zum dritten Abschnitt liegt bei einer Konzentration von 50 Millimol pro Liter (in der Fig. durch einen Pfeil bezeichnet), für welche das anfängliche *Ö-W*-Potential — 0·030 Volt betrug. Bei der Betrachtung der Tatsache, dass der Übergang von den beständigen zu den unbeständigen Bedingungen in diesem Falle ein ziemlich allmählicher ist, muss man sich vergegenwärtigen, dass, wenn die Ölteilchen in Gegenwart von *KCl*-Lösung stehen, das *Ö-W*-Potential allmählich sinkt, so dass nach einiger Zeit ein Wert, der anfänglich etwas über 0·030 Volt (absolut) lag, unter diesen fallen wird. Wenn die dargelegte Theorie richtig ist, sollten wir finden, dass die Emulsion mit dem niedrigsten Potential über 0·030 Volt eine Zeitlang ganz beständig bleibt, und dann, sobald ihr Potential unter 0·030 Volt gefallen ist, zu koagulieren beginnen wird; nach einer etwas längern Zeit wird das Potential derjenigen mit der nächst niedrigern Konzentration unter 0·030 Volt fallen und dann anfangen, zu koagulieren usw. Die erhaltenen Resultate stimmen vollkommen mit dieser Anschauung überein. Einige der Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt und in Fig. 6 graphisch aufgetragen.

Tabelle 2.

Konz. von *KCl*	Trübung nach					
Millimol/Liter	1 Tag	2 Tagen	3 Tagen	4 Tagen	5 Tagen	6 Tagen
0	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0	1·0
0·2	—	1·0	1·0	1·0	1·0	0·85
2·5	1·0	1·0	0·9	0·8	0·75	0·65
10	0·9	0·7	0·6	0·6	0·6	0·4
25	—	0·6	0·4	0·3	0·25	0·15
50	0·75	0·4	0·3	0·2	0·1	0·2
100	—	0·6	0·4	0·3	0·15	0·2
250	0·8	0·6	0·4	0·3	0·25	0·25
500	—	0·25	0·15	0·1	0·06	0·03
1000	0·5	0·3	0·2	0·15	0·15	0·15
1500	0·4	0·15	0·1	0·05	0·02	0·02

Die anfängliche Trübung war in allen Fällen dieselbe, und nach dem obigen Massstab gleich der Einheit. Das anfängliche *Ö-W*-Potential betrug in der Emulsion mit 50-millimolarem *KCl* — 0·030 Volt, und die

Kurven sind ganz verträglich mit der Ansicht, dass für alle Konzentrationen unterhalb dieser eine Zeit verstreicht, bevor die Trübung eine Änderung erleidet; und dieser Zeitraum nimmt allmählich zu, wenn die Konzentration abnimmt. Oberhalb dieser Konzentration nimmt dagegen die Trübung gleich von Anfang an ab, zunächst rasch und dann allmählich immer langsamer. Die erzielbare Genauigkeit und das Fehlen von Beobachtungen vor Ablauf eines Tages lassen es nicht vollkommen sicher erscheinen, dass dies für Konzentrationen zwischen 25 und 250 Millimol pro Liter streng gilt, aber es trifft für Konzentrationen, die kleiner als die erstere und grösser als die letztere sind, zu, und die Ergebnisse für die dazwischen liegenden Konzentrationen sind nicht unverträglich damit.

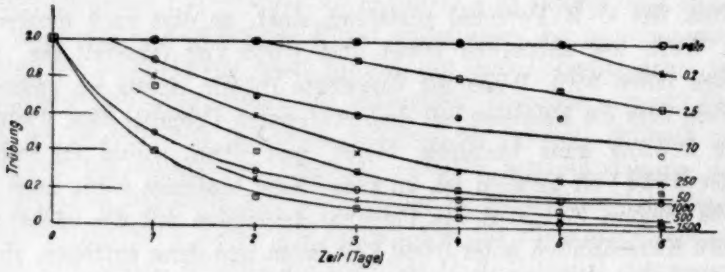


Fig. 6.

Bei einer Gelegenheit (mit einem andern Emulsionspräparat als dem oben benutzten) wurde die Beobachtung gemacht, dass eine Probe der Emulsion, die ein Millimol *KCl* pro Liter enthielt, einen Monat nach Zusatz des *KCl* noch ganz trübe war, während etwas von der reinen Emulsion, die zur selben Zeit mit dem gleichen Volumen Leitfähigkeitswasser verdünnt worden war, die Trübung grösstenteils verloren hatte. Bei der Prüfung stellte sich heraus, dass das *Ö-W*-Potential der erstern — 0·065 Volt betrug, wohingegen es in der letztern auf — 0·014 Volt gefallen war, in Übereinstimmung mit der Ansicht, dass die Emulsion verhältnismässig beständig ist, solange sich das *Ö-W*-Potential über 0·030 Volt erhält.

Die geringe Zunahme der Stabilität von 50 bis 250 Millimol pro Liter und die geringe Abnahme für höhere Konzentrationen kann von der Viskosität, der Oberflächenspannung, der Adsorption oder andern Wirkungen herrühren; die Unterschiede sind hier indessen sehr klein, verglichen mit denjenigen, wenn das Potential über und unter 0·030 Volt liegt.

Baryumchlorid. Im allgemeinen gelten die für *KCl* gemachten Be-

merkungen auch hier. Obgleich der Wert des Potentials sich allmählich von — 0·028 Volt für 2·2 Millimol im Liter bis zu einem niedrigen positiven Wert für 250 Millimol bewegt, ist die Beständigkeit fast durchweg die gleiche, trotzdem dieses Bereich den isoelektrischen Punkt einschliesst. Wiederum zeigen die Trübungskurven keinen so plötzlichen Übergang vom beständigen zum unbeständigen Teil wie bei $AlCl_3$, aber dies lässt sich auf genau die gleiche Weise wie für KCl erklären. Für die verschiedenen Konzentrationen stimmen die Zeiträume, die verstrichen, bevor die Koagulation begann, befriedigend mit denjenigen überein, die, nach den Potential-Zeitkurven der vorhergehenden Arbeit zu urteilen, notwendig wären, damit das Potential auf 0·030 Volt sank. Der Übergangspunkt vom zweiten zum dritten Teil der Trübungskurven liegt wieder bei derjenigen Konzentration, bei der das anfängliche *Ö-W*-Potential annähernd — 0·030 Volt war. Wie mit KCl, findet eine geringe Abnahme der Beständigkeit für Konzentrationen über 250 Millimol im Liter statt, obgleich das Potential niedrig und praktisch konstant ist.

Wenn die oben dargelegte Theorie richtig ist, sollte es sich als unmöglich erweisen, das Öl unter Bedingungen, unter denen das *Ö-W*-Potential geringer als 0·030 Volt (absolut) ist, zu emulgieren. Der folgende Versuch spricht sehr zugunsten hierfür. Drei Kolben mit (1) 60 ccm Leitfähigkeitswasser, (2) 60 ccm 17-millimolarer $BaCl_2$-Lösung, (3) 60 ccm 400-millimolarer KCl-Lösung, jede mit zwei Tropfen Öl versetzt, wurden gleichzeitig auf die Schüttelmaschine gebracht. Nach mehrstündigem Schütteln hatte der Inhalt des ersten ein ganz milchiges Aussehen und behielt es beim Stehen, während im zweiten und dritten die Ölteilchen so gross waren, dass sie sich mit dem blossen Auge leicht erkennen liessen, und nach kurzem Stehenlassen stiegen sie an die Oberfläche, und die wässerige Phase blieb ganz klar. In der reinen Emulsion wird das *Ö-W*-Potential — 0·046 Volt sein, d. h. über dem kritischen Wert liegen. Dagegen zeigen die Messungen mit den Emulsionen *B* und *C*, dass in Gegenwart von 17-millimolarem $BaCl_2$ oder 400-millimolarem KCl das *Ö-W*-Potential ungefähr — 0·01 Volt betragen, d. h. unter dem kritischen Wert liegen wird. Wir haben daher einen guten Anhaltspunkt dafür, dass die Emulgierung stattfindet, wenn das *Ö-W*-Potential 0·030 Volt übersteigt, sonst aber nicht. Man könnte einwenden, dass die Gegenwart von $BaCl_2$ oder KCl die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Öl—Wasser ändere, aber Ellis[1]) hat gezeigt, dass eine Konzentration an HCl, die die rasche Koagulierung einer Emulsion

[1]) Loc. cit.

desselben Öls bewirkte, keinen merklichen Einfluss auf die Oberflächenspannung hatte, den Wert des Potentials dagegen beträchtlich verminderte. Überdies fand Lewis[1]), dass die Gegenwart von KCl oder $BaCl_2$ die Spannung an der Grenzfläche zwischen Wasser und Tropfen eines sehr ähnlichen Öls, wie es in der vorliegenden Untersuchung benutzt worden ist, erniedrigte, obgleich die Erniedrigung bei den Konzentrationen, bei denen ich ein Potential von — 0·030 Volt fand, sehr gering war, besonders bei $BaCl_2$. Dies ist eine weitere Stütze für die Ansicht, dass die Oberflächenspannung bei der Koagulation der Emulsion keine wichtige Rolle spielt.

Thoriumchlorid. Wie bei $AlCl_3$ ändert sich das *Ö-W*-Potential in Gegenwart von $ThCl_4$ mit der Zeit nur langsam, und daher ist der Übergang von dem Teil der Trübungskurven, der beständige Emulsionen darstellt, zu demjenigen, der unbeständige repräsentiert, viel ausgesprochener als bei KCl oder $BaCl_2$. Mit $ThCl_4$ gibt es zwei Konzentrationsbereiche, in denen das anfängliche Potential 0·030 Volt übersteigt, aber in dem einen davon ist es negativ, im andern positiv.

Mit Konzentrationen bis zu 0·005 Millimol pro Liter war das anfängliche Potential — 0·0395 Volt oder negativer als dieses, und in diesen Fällen erlitt die Trübung nach viertägigem Stehen keine merkliche Änderung. Mit 0·01 und 0·02 Millimol pro Liter, wo das *Ö-W*-Potential — 0·0065, bzw. + 0·0085 Volt betrug, waren die Emulsionen nach zwei Tagen weitgehend und nach vier Tagen fast vollständig koaguliert. Mit 0·05 Millimol pro Liter, wobei für das anfängliche Potential ein Wert von + 0·029 Volt (d. i. innerhalb der Fehlergrenzen des Wertes von 0·030 Volt) gefunden wurde, ist die Emulsion wieder ganz beständig, und dies ist auch weiter für Konzentrationen bis zu 1 Millimol im Liter der Fall, während das Potential dauernd über 0·030 Volt liegt. Mit 5 Millimol im Liter betrug das Potential + 0·0235 Volt, und es wurde beobachtet, dass die Emulsion nun wieder unbeständig war. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration nimmt das *Ö-W*-Potential ab, aber die Beständigkeit nimmt etwas zu; der gleiche Effekt ist schon bei den höhern Konzentrationen an $AlCl_3$ beobachtet worden. Der Faktor, der dies verursacht, ist wahrscheinlich auch derjenige, der es bewirkt, dass die Koagulationsgeschwindigkeit in der „ersten Fällungszone" etwas grösser ist als in der zweiten. In der Tat scheint es, dass, obgleich der entscheidende Faktor darin zu suchen ist, ob das Potential über oder unter 0·030 Volt liegt, doch ein anderer Faktor, der offenbar von der Elektrolytkonzentration, aber nicht von dem Wert des Potentials ab-

[1]) Phil. Mag. [6] **17**, 466 (1909).

hängt, einen geringen Einfluss auf die Geschwindigkeit, mit der die Koagulation erfolgt, ausübt.

$ThCl_4$ zeigt mit der Ölemulsion die als „unregelmässige Reihe" bekannte Erscheinung, auf die in der ersten Abhandlung hingewiesen worden ist. $AlCl_3$ und $BaCl_2$ geben, obgleich sie das Potential positiv werden lassen, keinen Wert, der den kritischen übersteigt, und verursachen daher auch keine „unregelmässigen Reihen". Die Ursache des positiven Potentials in Gegenwart der höhern Konzentrationen dieser Stoffe ist in der ersten Abhandlung dieser Reihe erörtert worden.

Wenn gesagt wird, dass die Emulsion beständig ist, sobald das Potential 0·030 Volt übersteigt, so ist hervorzuheben, dass sie selbst dann nicht vollkommen beständig ist. Denn selbst wenn das Potential über 0·030 Volt blieb, sowohl mit wie ohne zugefügten Elektrolyt, fand eine sehr langsame Koagulation statt. Aber der Unterschied in der Geschwindigkeit bei zwei Potentialen, von denen das eine etwas über, und das andere etwas unter 0·030 Volt liegt, ist so gross, dass wir im erstern Falle die Emulsion sehr wohl als beständig bezeichnen können. Die langsame Koagulation rührt wahrscheinlich einfach von Oberflächenspannungswirkungen her.

Es sei hier auf die Bemerkungen in der ersten Abhandlung hinsichtlich der Genauigkeit der Potentialwerte hingewiesen; die wesentlichste ist, dass die absoluten Werte nicht ganz richtig sein mögen, obgleich die relativen Werte es sehr angenähert sein müssen. Das wichtigste ist indessen vorderhand nicht, ob das kritische Potential etwa 0·030 Volt beträgt, sondern dass es ein kritisches Potential gibt, welches die Beständigkeit der Emulsion bestimmt, und das von der Art des vorhandenen Elektrolyten unabhängig ist, und dass sein Wert ungefähr 0·030 Volt beträgt und nicht Null.

Ergebnisse der Wiederholung. Jede der vorangehenden Versuchsreihen wurde unter Verwendung eines andern Emulsionspräparats wiederholt. In diesem Falle sind die vier Chloride in der umgekehrten Reihenfolge benutzt worden, weil die geringe Änderung der reinen Emulsion während der Ausführung einer ganzen Reihe von Bestimmungen einen geringen Einfluss auf die relativen Konzentrationen, die zur Erzeugung eines Potentials von — 0·030 Volt erforderlich sind, haben wird. Jeder hierdurch entstehende Fehler sollte indessen dadurch, dass man das mittlere Verhältnis für die beiden Reihen nimmt, praktisch eliminiert werden.

Die Resultate dieser zweiten Reihe waren in vollkommener Übereinstimmung mit den aus der ersten Reihe gezogenen Schlüssen. In

Wirklichkeit noch mehr als dies, denn infolge eines Unterschiedes zwischen den beiden Präparaten der reinen Emulsion trat der Wendepunkt vom zweiten zum dritten Teil der Trübungskurven in jedem Falle bei einer etwas niedrigern Konzentration auf als in der vorigen Reihe, lag aber trotzdem bei derjenigen Konzentration, für die das anfängliche Potential $\pm$ 0·030 Volt betrug. Die für diese Reihe ausgeführten Potentialmessungen sind in der vorangehenden Abhandlung für Emulsion *C* angegeben.

Vergleich der vier Chloride. Es ist von Interesse, die Konzentrationen zu vergleichen, die erforderlich sind, um ein Potential von — 0·030 Volt und von Null zu ergeben, und festzustellen, wie die relativen Werte mit denjenigen übereinstimmen, die gewöhnlich bei der Fällung negativer Kolloide gefunden werden. Tabelle 3 gibt in Millimolen pro Liter die Konzentrationen, die zur Erzeugung eines Potentials von — 0·030 Volt notwendig sind.

Tabelle 3.

Elektrolyt	Emulsion *B* Konzentration	Emulsion *B* Verhältnis	Emulsion *C* Konzentration	Emulsion *C* Verhältnis	Mittleres Verhältnis
KCl	51	2500	15·6	2700	2600
$BaCl_2$	1·9	95	0·65	110	100
$AlCl_3$	0·020	1	0·0058	1	1
$ThCl_4$	0·0070	0·35	0·0041	0·71	0·55

Bei der Angabe des Verhältnisses ist $AlCl_3$ als Einheit angenommen worden, um den Vergleich mit den Ergebnissen anderer Beobachter über die Fällung von Kolloiden zu erleichtern.

Die Konzentrationen, die nötig sind, um das Potential auf Null zu reduzieren (wie sie schon in der vorhergehenden Arbeit angegeben worden sind), finden sich in Tabelle 4.

Tabelle 4.

Elektrolyt	Emulsion *B* Konzentration	Emulsion *B* Verhältnis	Emulsion *C* Konzentration	Emulsion *C* Verhältnis
KCl	ca. 5000	ca. 10000		
$BaCl_2$	95	190		
$AlCl_3$	0·51	1	0·59	1
$ThCl_4$	0·0156	0·031	0·0103	0·017

Es wird in der Regel angegeben, dass die relativen Molarkonzentrationen der Salze von Al''', Ba'' und K' die zur Bewirkung „rascher Koagulation" negativer Kolloide notwendig sind, die Grössenordnung

1:30:1000 besitzen. Schulze[1]) z. B. fand mit den Chloriden Zahlen, die, in Molarkonzentrationen umgerechnet, ein Verhältnis 1:18·6:1087 geben, unter der Annahme, dass bei der Herstellung der erforderlichen verdünnten Lösungen keine Volumänderung eintritt; Linder und Picton[2]) fanden 1:19·1:1590, während Freundlich[3]), sich einer andern Methode bedienend, 1:7·4:531 fand, welche Zahlen sich alle auf die Fällung von As_2S_3 beziehen.

Whetham[4]) kommt aus theoretischen Gründen zu dem Schluss, dass die zur raschen Koagulation negativer Kolloide erforderlichen Konzentrationen von Salzen drei-, zwei- und einwertiger Metalle im Verhältnis $1:x:x^2$ stehen sollten, und er führt einige der von Schulze und von Linder und Picton erhaltenen Zahlen als Bestätigung hierfür an. Freundlich[5]) hat indessen darauf hingewiesen, dass seine Zahlen von diesem Verhältnis sehr stark abweichen. Auch die oben als Ausdruck der Resultate von Schulze und von Linder und Picton angegebenen Zahlen für $AlCl_3$, $BaCl_2$ und KCl, die als typische Salze betrachtet werden müssen, weichen von diesem Verhältnis sehr erheblich ab. Ferner sollte nach den Whethamschen Überlegungen die zur Fällung eines negativen Kolloids nötige Elektrolytkonzentration ausschliesslich von der Wertigkeit des Kations abhängen, und von seiner Natur und der Natur des Kations unabhängig sein, ausgenommen soweit diese den Dissociationsgrad beeinflussen, was bei den erforderlichen Konzentrationen im allgemeinen nur in geringem Masse der Fall sein wird. Die von Freundlich erhaltenen Resultate zeigen indessen, dass dem nicht so ist.

Freundlich untersuchte den Einfluss $Th(NO_3)_4$ auf die Fällung von As_2S_3 und fand, dass die notwendige Konzentration (in Molen) annähernd dieselbe wie mit $Al(NO_3)_3$ war; die Aktivität von $ThCl_4$ wird daher fast sicher annähernd gleich derjenigen von $AlCl_3$ sein.

Es wird ersichtlich sein, dass die relativen Konzentrationen der vier Chloride, die notwendig sind, um ein Potential von — 0·030 Volt zu geben (d. i. den Wert, bei dem die Emulsion unbeständig wird), viel besser mit denjenigen übereinstimmen, die sich zur Fällung negativer Kolloide als nötig erwiesen, als mit den relativen Konzentrationen, deren es zur Erreichung des isoelektrischen Punktes bedarf. Ellis[6]) gelangte

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **25**, 431 (1882).
[2]) Journ. Chem. Soc. **67**, 63 (1895).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 129 (1903).
[4]) Phil. Mag. [5] **48**, 474 (1899).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 385 (1910).
[6]) Loc. cit.

zur Ansicht, dass die zur Erreichung des isoelektrischen Punktes erforderlichen relativen Konzentrationen von $AlCl_3$, $CuCl_2$ und $NaCl$ fast genau die gleichen seien, wie die bei der Fällung von Kolloiden gefundenen. Aber es ist in der ersten Arbeit darauf hingewiesen worden, dass sein Wert für $NaCl$ fast sicher zu klein ist, und auch gegen die Verwendung von $CuCl_2$ als Typus der Salze zweiwertiger Metalle ist einiges einzuwenden.

Es ist auch von Interesse, festzustellen, dass die tatsächlichen Konzentrationen der vier Chloride, die erforderlich sind, um ein Potential von — 0·030 Volt zu geben, den bei der Kolloidfällung gewöhnlich gefundenen viel näher liegen, als diejenigen, die das Potential Null ergeben. Z. B. fand Freundlich für die zur Erzeugung „rascher Fällung" von kolloidem As_2S_3 notwendigen Konzentrationen: KCl 49·5, $BaCl_2$ 0·691 und $AlCl_3$ 0·093 Millimol pro Liter, und Linder und Picton geben an, dass die Konzentrationen im allgemeinen sind: für Salze einwertiger Metalle ungefähr 100, für solche zweiwertiger ungefähr 2 und dreiwertiger Metalle ungefähr 0·1 Millimol pro Liter.

Koagulation kolloider Lösungen.

Die obigen Tatsachen sprechen zugunsten der Ansicht, dass die Bedingungen für die Beständigkeit und Unbeständigkeit kolloider Lösungen ähnlich denjenigen der Emulsion sind, dass nämlich Koagulation stattfindet, wenn das Potential auf einen bestimmten Wert vermindert wird, der indessen nicht Null ist. Überdies steht eine derartige Theorie in Übereinstimmung mit den meisten bekannten Tatsachen und jedenfalls in höherem Masse als die auf den isoelektrischen Punkt gegründete Theorie.

Hardy wurde hauptsächlich durch einige Beobachtungen über den Einfluss von Säure und Alkali auf ein gewisses Protein zu seiner Ansicht geführt, dass rasche Koagulation stattfindet, wenn das Grenzflächenpotential Null wird. Die Ergebnisse Burtons sind als eine Bestätigung der Hardyschen Ansicht betrachtet worden; aber die genaue Prüfung derselben zeigt, dass sie viel besser mit der Auffassung eines kritischen Potentials übereinstimmen. Mit kolloidem Kupfer z. B. beobachtete er in keiner Lösung, in der die Geschwindigkeit der Teilchen unter einer EMK grösser als 14·4[1]) war, Zeichen einer Fällung, ausgenommen in derjenigen mit 0·0384-molarem K_2SO_4 nach zwei Wochen und in zwei Fällen mit KCl nach sechs Wochen. Nach den an der Ölemulsion erhaltenen Resultaten beurteilt, fand dann wahr-

[1]) Geschwindigkeit in 10^{-5} cm/sec pro Volt/cm.

scheinlich Koagulation statt, weil das Potential und deshalb die Geschwindigkeit um jene Zeit unter den kritischen Wert gefallen war. Andererseits trat in allen Fällen, in denen die Wanderungsgeschwindigkeit unter 14·0 lag, Fällung ein, mit einer Geschwindigkeit, die offenbar von der Wanderungsgeschwindigkeit unabhängig, und ihr sicher nicht parallel war. Er gibt z. B. an, dass die Koagulation in einer Stunde vor sich ging, bei denjenigen Konzentrationen von $K_4Fe(CN)_6$, für die die Wanderungsgeschwindigkeit $+1{\cdot}0$, $-1{\cdot}5$ und $-9{\cdot}1$ betrug. Die Burtonschen Resultate erklären sich daher besser durch die Annahme, dass ein kritischer Geschwindigkeitswert von 14·2 besteht, der einem Potential von ungefähr 0·021 Volt entspricht, als durch die Burtonsche Schlussfolgerung, dass je geringer das Potential, um so geringer die Beständigkeit, und dass diese beim isoelektrischen Punkt sehr klein wird.

Überdies ist es, wenn die Beständigkeit einer kolloiden Lösung einfach mit der Potentialdifferenz an der Grenzfläche zunimmt, ohne dass ein „kritischer Wert" besteht, schwer zu erklären, wie kolloide Lösungen existieren können, die offenbar vollkommen beständig sind, während dies auf Grund der Annahme eines kritischen Potentials leicht erklärlich ist.

Freundlich verbindet ebenfalls die Koagulation einer kolloiden Lösung mit dem Potential an der Grenzfläche und nimmt an, dass die Koagulation beim isoelektrischen Punkt rasch vor sich geht, obgleich seine Ansichten etwas von den Hardyschen abweichen.

Bis zu dem Erscheinen einer ganz neuen Arbeit, in der er seine Anschauungen etwas ändert, glaubte Freundlich[1]), dass die Koagulation nach Elektrolytzusatz nur dadurch verursacht wurde, dass sich der Elektrolyt nicht augenblicklich mit der ganzen kolloiden Lösung vermischen konnte. Daher sollten verschiedene Teilchen oder verschiedene Teile desselben Partikelchens während einer sehr kurzen Zeit, da sie mit Lösung verschiedener Konzentration in Berührung standen, an der Grenzfläche verschiedene Potentiale besitzen. Die Potentialdifferenzen sollen die gegenseitige Anziehung der Teilchen veranlassen, und so wird die Koagulation herbeigeführt. Der Grund für seine Ansicht, dass diese Koagulation nur bei dem isoelektrischen Punkt oder in der Nähe desselben stattfindet, ist in einem Versuch von Perrin[2]) zu suchen. Perrin fand mit einem Diaphragma aus Naphtalin, dass die durch Elektroendosmose in Gegenwart geringer Mengen von *HCl* oder *KOH* übergeführten relativen Wassermengen durch eine Kurve von der Art,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 385 (1910).

[2]) Journ. Chim. Phys. **2**, 601 (1904).

wie sie in Fig. 7 wiedergegeben ist, dargestellt werden, wobei + Überführung zur Anode, — zur Kathode bedeutet. Da die übergeführte Flüssigkeitsmenge dem Potential an der Grenzfläche proportional ist, schliesst Freundlich, dass ein kleiner Unterschied in der Konzentration des Elektrolyten einen grossen Einfluss auf den Wert des Potentials hat, wenn dieses klein ist, aber sehr geringen Einfluss, wenn es gross ist. In der Annahme, dass dasselbe für Kolloidteilchen gilt, sagt Freundlich, dass Koagulation stattfindet, wenn die Konzentration des Elektrolyten diejenige ist, die zur Erteilung des Potentials Null erforderlich ist, weil dann die beim Mischen der beiden Lösungen auftretenden Konzentrationsunterschiede grosse Unterschiede im Potential an der Oberfläche der Teilchen verursachen werden; diese veranlassen die Teil-

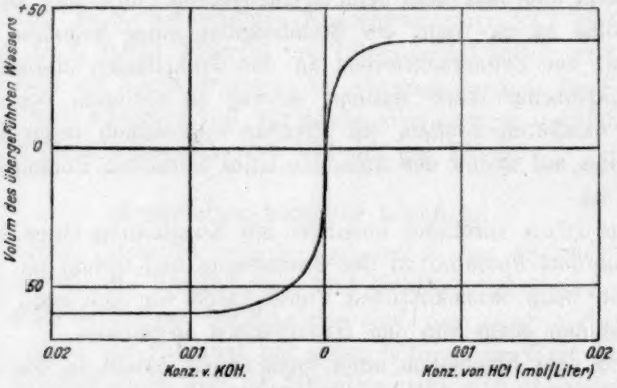


Fig. 7.

chen, wie er glaubt, sich gegenseitig stark anzuziehen, und daher tritt Koagulation ein. Die Bedingungen im Perrinschen Versuch sind indessen ganz verschieden von denjenigen bei der Fällung von Suspensionskolloiden durch Elektrolyte. Im erstern Falle war das Potential gerade in einer fast neutralen Lösung Null. Vorhandene H'- oder K'-Ionen werden bestrebt sein, das Potential positiv zu machen, vorhandene OH'- und Cl'-Ionen, es negativ zu machen. Aber Perrin zeigte, dass die H'- und OH'-Ionen sehr viel wirksamer sind als bzw. die K' und Cl'-Ionen. Wenn daher das Potential gegen die Säure- und Alkalikonzentration aufgetragen wird, sollte man in der Nähe des Neutralpunktes, wo sich die relative Konzentration der H'- und OH'-Ionen bei Zusatz von etwas HCl oder KOH erheblich ändert, eine viel raschere Änderung erwarten als in einiger Entfernung davon. Aber bei der Kolloidfällung wird durch Elektrolytzusatz bis zu einer gewissen Konzentration eine nur geringe oder gar keine Wirkung hervorgebracht.

Wenn diese aber um einen geringen Betrag überschritten wird, wobei auch die relative Zunahme gering ist, findet die Koagulation rasch statt. Überdies zeigen die Versuche mit der Emulsion, dass, wenigstens bei KCl und $BaCl_2$, selbst grosse Konzentrationsunterschiede in der Nähe der Konzentration des isoelektrischen Punktes nur kleine Unterschiede im Potential erzeugen, was viel deutlicher wird, wenn man sich erinnert, dass in den Kurven das Potential gegen die Kubikwurzel aus der Konzentration aufgetragen ist; und für alle vier Chloride ist die Änderung des Potentials mit der Konzentration viel grösser bei niedrigern Konzentrationen als bei der Konzentration des isoelektrischen Punktes. Das gleiche gilt für fast alle Beobachtungen über den Einfluss von Elektrolyten auf die Kataphorese von Suspensionen und Suspensionkolloiden, z. B. denjenigen von Burton[1]), Galecki[2]) usw. Freundlich hat daher nicht recht, wenn er annimmt, dass die Fällung im isoelektrischen Punkt rasch stattfindet, weil hier geringe Konzentrationsunterschiede des Elektrolyten im Augenblick des Mischens grosse Unterschiede im Potential verursachen.

Paine[3]) hat neuerdings gefunden, dass bei der Fällung von kolloidem „Kupfer" die Kurven, die die Konzentration des vorhandenen Kolloides gegen die Zeit darstellen, für verschiedene Elektrolytkonzentrationen vollkommen ähnlich sind. Ishizaka[4]), der mit Freundlich arbeitete, fand kürzlich das gleiche bei der Koagulation von $Al(OH)_3$ in Gegenwart verschiedener Elektrolyte, und daher sah sich Freundlich veranlasst, seine frühere Ansicht aufzugeben, dass die Koagulalation nur von Asymmetrien infolge von Ungleichheiten bei der Vermischung der beiden Lösungen herrührt. Die Kurven zeigen, dass während einer Anfangsperiode, deren Dauer von der Elektrolytkonzentration abhängt, keine Koagulation stattfindet, dann beginnt sie plötzlich und verläuft mit einer Geschwindigkeit, die allmählich auf Null abfällt. Freundlich nimmt daher an, dass die Koagulation nicht oder nur zum Teil von Asymmetrien im Augenblick des Vermischens herrührt, sondern von Asymmetrien, die sich ausbilden, wenn die Kolloidteilchen in Berührung mit dem Elektrolyten bleiben und an Grösse zunehmen, in dem Masse als die verstrichene Zeit länger wird, und dies ist auch bis zu einem gewissen Grade die Auffassung Paines. Abgesehen von

[1]) Loc. cit.

[2]) Kolloidzeitschr. **10**, 169 (1912).

[3]) Proc. Cambridge. Phil. Soc. **16**, 430 (1911—1912), auch Zusammenfassung Zeitschr. f. Kolloidchemie **11**, 115 (1912).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 97 (1913).

der Gestalt der Koagulationskurven scheint indessen nichts zugunsten einer solchen Anschauung zu sprechen.

Die an der Ölemulsion erhaltenen Resultate legen eine Erklärung des Verlaufs dieser Kurven nahe. Zunächst muss die Tatsache betont werden, dass sowohl nach den Ergebnissen von Paine als denen Ishizakas die Zeit, die verstrich, bevor die Koagulation begann, mit zunehmender Elektrolytenkonzentration abnahm, so dass sie bei einer genügend hohen Konzentration von beiden Beobachtern nicht bemerkt werden konnte, d. h. die Koagulation begann sofort. Ein derartiges Verhalten ist genau das, was für die Koagulation der Ölemulsion in Gegenwart von KCl oder $BaCl_2$ gefunden worden ist. Für alle Konzentrationen über einem gewissen Wert, nämlich demjenigen, bei dem das anfängliche Potential niedriger ist als der kritische Wert, setzt die Koagulation sofort nach dem Zusatz des Elektrolyten ein, und die Geschwindigkeit nimmt mit fortschreitender Koagulation allmählich ab. Aber für alle Konzentrationen unterhalb dieses Wertes bleibt die Trübung eine Zeitlang konstant, beginnt dann abzunehmen, wie bei den höhern Konzentrationen, und diese Zeitdauer wächst, wenn die Elektrolytkonzentration abnimmt. Andere Beobachter haben gefunden, dass eine kolloide Lösung in Gegenwart von Elektrolyt sich oft eine Zeitlang ganz beständig zeigt, um dann plötzlich zu koagulieren. Es ist schon Beweismaterial dafür erbracht worden, dass für die Beständigkeit einer kolloiden Lösung ebenso wie für diejenige der Ölemulsion ein kritisches Potential besteht, und wenn wir annehmen, dass in Gegenwart von Elektrolyt der Wert der Potendialdifferenz mit wachsender Zeit abnimmt, wie bei der Emulsion, haben wir eine befriedigende Erklärung des besondern Verlaufs der von Paine und Ishizaka gefundenen Kurven.

Es ist schon der Schluss gezogen worden, dass es einen Faktor gibt, welcher einen geringen Einfluss auf die Koagulationsgeschwindigkeit der Emulsion ausübt, wenn das Potential unter dem kritischen Wert liegt. Das gleiche gilt offenbar für kolloides „Kupfer" und Aluminiumhydroxyd; sonst sollte die Koagulation, wenn sie einmal begonnen hat, in jedem Falle mit der gleichen Geschwindigkeit verlaufen, während die erhaltenen Resultate zeigen, dass die Geschwindigkeit um so kleiner ist, je kleiner die Elektrolytkonzentration.

Die folgenden sind weitere Beispiele von Beobachtungen, für die früher schwer eine angemessene Erklärung zu geben war, auf die aber die Schlussfolgerungen aus dem Verhalten der Ölemulsion viel Licht zu werfen scheinen.

Linder und Picton[1]) stellten fest, dass bei der Fällung von kolloidem As_2S_3 die Wirkung eines Gemisches von Salzen zweier Metalle von der gleichen Wertigkeit, sich additiv erwies, aber mit Salzen von Metallen verschiedener Wertigkeit, z. B. KCl und $SrCl_2$, war dies nicht der Fall. In Wirklichkeit wurde die zur Koagulation erforderliche Menge $SrCl_2$ durch vorherige Zugabe von KCl erhöht, und bis zu einem gewissen Punkt wurde um so mehr $SrCl_2$ gebraucht, je grösser die Menge von KCl war. Es ist wohlbekannt, dass die von Holzkohle adsorbierte Menge einer Substanz durch die Gegenwart einer andern Substanz in der Regel erniedrigt wird. Daher sagt Freundlich[2]): das KCl beeinträchtigt die Adsorption des $SrCl_2$, und deshalb wird mehr von diesem verbraucht, um das Potential auf Null herabzusetzen, und natürlich würde dieselbe Überlegung gelten, wenn wir einen kritischen Wert annehmen, der nicht Null ist. Es folgt indessen nicht notwendig, dass die Summe der beiden Effekte geringer sein sollte als derjenige von $SrCl_2$ allein. Überdies sollte, wenn diese Erklärung richtig ist, die Wirkung eines Gemisches von Salzen von Metallen gleicher Wertigkeit nicht einfach additiv sein.

Wenn indessen geringe Mengen von KCl den Wert des Potentials bis zu einem Maximum erhöhen, worauf eine weitere Vermehrung der Salzmenge wieder eine Verminderung des Potentials bewirkt, und wenn die Koagulation von einer Erniedrigung des Potentials unter einen gewissen kritischen Wert herrührt, wie beides an der Ölemulsion festgestellt worden ist, so haben wir eine ausreichende Erklärung der Beobachtungen. Denn da das Potential von der Gesamtwirkung aller vorhandenen Kationen und Anionen abhängt, wie in der ersten Abhandlung dargelegt worden ist, sollte in Gegenwart dieser geringen Mengen von KCl mehr $SrCl_2$ notwendig sein, um das Potential auf den kritischen Wert zu bringen. Zur Stütze dieser Erklärung sei erwähnt, dass, während das anfängliche *Ö-W*-Potential in Gegenwart von 1-millimolarem $BaCl_2$ für eine bestimmte Emulsion — 0·028 Volt betrug, es in Gegenwart von 1-millimolarem KCl und 1-millimolarem $BaCl_2$ — 0·031 Volt war.

In ihrer letzten Abhandlung bemerken Linder und Picton[3]), dass die Hydrogele, die sich ausscheiden, wenn Ferrihydroxyd und Arsensulfid durch Metallsalze koaguliert werden, noch die gleiche selektive Affinität für die Farbstoffe, welche sie koagulieren, behalten — $Fe(OH)_3$ für Anilinblau (negativ) und As_2S_3 für Methylviolett (positiv). Daher

[1]) Journ. Chem. Soc. **61**, 63 (1895).

[2]) Kapillarchemie Seite 363.

[3]) Journ. Chem. Soc. **87**, 1934 (1905).

sagen sie: „Wir betrachten diese Tatsache als einen Beweis dafür, dass die körnigen Aggregate in diesen Hydrogelen noch einige Ladung behalten. Mit andern Worten, die im Hydrosolzustand zwischen den Molekülaggregaten und der Flüssigkeit bestehende Potentialdifferenz wird durch Koaguliermittel nicht aufgehoben, sondern nur so vermindert, dass die Kohäsionskräfte die abstossenden Kräfte, die durch eine solche Potentialdifferenz hervorgerufen werden, gerade zu überwältigen vermögen.“ Diese Ansicht scheint indessen unbeachtet geblieben zu sein, und keinen Einfluss auf die Theorien über die Koagulation ausgeübt zu haben.

Ein weiterer, die Stabilität von Kolloiden betreffender Umstand, der früher keine befriedigende Erklärung gefunden hat, ist, dass nach Entfernung der letzten Spuren von Elektrolyten aus gewissen Kolloiden, z. B. kolloider Kieselsäure oder Antimontrisulfid, diese koagulieren, [Linder und Picton[1])], und viele Beobachter haben darauf hingewiesen, dass die Gegenwart einer geringen Menge eines gewissen Elektrolyten (des „aktiven“ Elektrolyten) für die Beständigkeit verschiedener Kolloide notwendig erscheint. Wenn der Elektrolyt indessen ein solcher ist, der den Wert des Potentials höher werden lässt als in reinem Wasser, wie dies für *KCl* mit einer Ölemulsion der Fall ist, so lässt sich leicht einsehen, wieso die Entfernung von etwas davon aus einer Lösung, die eine zur Erzeugung des maximalen Potentials unzureichende Menge enthält, ein Fallen des Wertes unter den kritischen und mithin Koagulation bewirken kann.

Obwohl eine geringe Menge eines gewissen Elektrolyten für die Beständigkeit eines bestimmten Kolloids notwendig erscheinen mag, ist häufig beobachtet worden, dass eine grosse Menge davon Koagulation hervorruft. Die mit *KCl* erhaltenen Resultate deuten einen Grund hierfür an, denn während eine geringe Menge das *Ö-W*-Potential erhöht, verursacht eine grosse Menge seine Verminderung unter den kritischen Wert.

Verschiedene Beobachter haben bemerkt, dass offenbar eine gewisse Minimalkonzentration eines Elektrolyten besteht, unterhalb deren er die Fällung eines Kolloids oder einer Suspension nicht beschleunigt, und der Name Schwellenwert oder Elektrolytschwelle ist hierfür vorgeschlagen worden[2]). Paine gelangte zu dem Schluss, dass der Schwellenwert jene Konzentration ist, bei der der Zeitraum, der an-

[1]) Journ. Chem. Soc. **61**, 137 u. 148 (1892).

[2]) Freundlich, Kapillarchemie Seite 349 und 365; Ostwald, Grundriss der Kolloidchemie Seite 479.

fänglich verstreichen muss, bevor die Koagulation beginnt, unendlich gross wird. Obgleich dies wahrscheinlich zutrifft, so legt es doch nahe, dass selbst hier die Koagulationskurve in Wirklichkeit vom selben Typus sein sollte wie diejenigen für höhere Konzentrationen. Die Ergebnisse mit der Ölemulsion bestätigen indessen diesen letztern Gedanken nicht. Denn es ist in der vorhergehenden Arbeit gezeigt worden, dass sich das *Ö-W*-Potential in Gegenwart eines Elektrolyten allmählich ändert, bis Gleichgewicht erreicht ist. Falls dieser Gleichgewichtswert höher ist als der kritische, bleibt die Emulsion beständig, und dies findet mit der grössten Wahrscheinlichkeit in Gegenwart einer Substanz wie KCl oder $K_4Fe(CN)_6$ statt, von denen geringe Mengen das *Ö-W*-Potential erheblich erhöhen. Ein Beispiel hiervon in Gegenwart von 1-millimolarem KCl ist bereits angeführt worden (Seite 198). Ein anderer Fall lag in Gegenwart von 0·2-millimolarem $ThCl_4$ mit Emulsion *B* vor. Diese war nach 50-tägigem Stehen noch ganz trübe, und bei der Feststellung des *Ö-W*-Potentials ergab sich dasselbe zu + 0·0465 Volt; der anfängliche Wert war + 0·046 Volt. In diesem Falle ist das Vorzeichen des Potentials positiv, aber das macht für die Beständigkeit keinen Unterschied.

Es ist wohl bekannt, dass, wenn man bei der gegenseitigen Fällung zweier entgegengesetzt geladener Kolloide die Konzentration des einen konstant hält, rasche Fällung innerhalb eines ziemlich weiten Konzentrationsbereiches des andern stattfindet, obgleich die Grenzen ziemlich scharf sind. Dies deutet an, dass Fällung innerhalb gewisser Potentialgrenzen und nicht nur im isoelektrischen Punkt eintritt, denn es ist unwahrscheinlich, dass das Potential über ein weites Konzentrationsbereich Null bleibt. Ein solches Verhalten würde auch erklären, weshalb die Zusammensetzung des Niederschlags mit der relativen Konzentration der beiden benutzten Kolloide variiert.

Diese Beispiele werden ausreichen, um zu zeigen, dass die aus dem Verhalten der Ölemulsion gezogenen Schlüsse mit den meisten Tatsachen, die hinsichtlich der Beständigkeit kolloider Lösungen bekannt sind, in Übereinstimmung stehen, während für viele von ihnen bisher keine angemessene Erklärung gegeben worden ist.

Zusammenfassung.

Die Hauptpunkte dieser Untersuchung sind die folgenden:

1. Wenn die Potentialdifferenz an der Oberfläche von in einer wässerigen Lösung suspendierten Teilchen gereinigten Zylinderöls einen gewissen kritischen Wert überschreitet, der angenähert 0·030 Volt (po-

sitiv oder negativ) beträgt, ist die Emulsion verhältnismässig beständig, wenn die Potentialdifferenz nicht so gross ist, erfolgt Koagulation mit einer Geschwindigkeit, die für alle Werte des Potentials grob genommen die gleiche ist. Das Verhalten ist unvereinbar mit der Ansicht, dass die Beständigkeit kontinuierlich mit dem Potential abnimmt und so beim isoelektrischen Punkt sehr klein wird.

2. Die relativen Konzentrationen von $ThCl_4$, $AlCl_3$, $BaCl_2$ und KCl, die erforderlich sind, um ein Potential von — 0·030 Volt zu erzeugen, liegen denen, die notwendig sind, um „rasche Koagulation" zu bewirken, sehr viel näher als diejenigen, die das Potential Null hervorbringen.

3. Wenn Koagulation stattfindet, fliessen die meisten Teilchen nicht zusammen, sondern sammeln sich nur zu Gruppen an.

4. Die Theorie eines kritischen Potentials, oberhalb dessen eine kolloide Lösung beständig, unterhalb dessen sie aber unbeständig ist, steht in Übereinstimmung mit den meisten der hinsichtlich der Beständigkeit kolloider Lösungen bekannten Tatsachen und erklärt viele, die nicht in befriedigender Übereinstimmung mit der Theorie des isoelektrischen Punktes stehen.

Es bereitet mir Vergnügen, Professor Donnan wieder meine Dankbarkeit für Rat und Kritik während dieser Untersuchung auszusprechen.

Muspratt Laboratory of Physical and Electrochemistry, University of Liverpool,
Juli 1913.

Lösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren. II.

Lösungsgeschwindigkeit einiger Zink–Kupferlegierungen in Salzsäure.

Von

M. Centnerszwer und Js. Sachs.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 7. 14.)

1. Durch die Untersuchungen von Kurnakow, Tammann und ihren Schülern sind die physikalischen Eigenschaften sehr vieler Legierungen mit ausserordentlicher Schärfe und Vollständigkeit bestimmt worden. Heute kennen wir nicht nur die wichtigsten physikalischen Konstanten der meisten Kombinationen der Metalle, wie z. B. ihre Schmelz- und Erstarrungspunkte, Dichten, elektromotorische Kräfte, Leitfähigkeiten und ihre Temperaturkoeffizienten, Härten, Fliessdrucke u. a., — sondern wir können in den meisten Fällen auch über die innere Struktur der Legierungen, über ihren Charakter: als Verbindung, feste Lösung oder Gemenge ein sicheres Urteil fällen.

Nicht so gut ist es aber mit unserer Kenntnis des **chemischen Verhaltens** jener Systeme bestellt, d. h. mit der Kenntnis dessen, was sich auf die chemische Einwirkung der verschiedenen Legierungen auf Säuren, Alkalien, Salzlösungen usw. bezieht. Ungeachtet dessen, dass diese Kenntnisse von eminentem theoretischen und auch praktischen Interesse sind — hängt doch die ganze Frage der Korrosion damit zusammen — verfügen wir auf diesem Gebiete über ein sehr unvollständiges und zum Teil recht widerspruchsvolles Material.

Schon die „reinen" Metalle zeigen in ihrem Verhalten gegenüber chemischen Reagenzien recht viele Abnormitäten, wie Passivität, Induktion, individuelle Schwankungen (worüber in der ersten Mitteilung ausführlich berichtet wurde). Kein Wunder also, dass man sich scheute, noch kompliziertere Systeme, wie die Legierungen, in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Und doch konnte man in diesen verwickeltern Fällen eine Vereinfachung erwarten, und zwar aus dem Grunde, weil das chemische Verhalten der Metalle schon gegen die geringsten Spuren

fremder Beimengungen empfindlich ist, deren Gegenwart auch in den reinsten Metallen sich niemals mit absoluter Sicherheit ausschliessen lässt. Daher kommt man immerhin sicherer zum Ziel, wenn man mit bestimmten Beimengungen und in bestimmter Menge zu tun hat, als wenn man „Spuren" unbekannter Metalle vor sich hat und genötigt ist, mit einem unsichtbaren Feind zu kämpfen.

Wir wählten im Anschluss an unsere Untersuchung der Lösungsgeschwindigkeit des reinen Zinks[1]) als Objekt der weitern Lösungsversuche einige Legierungen des Zinks mit Kupfer von verschiedenem Gehalt, weil ja in der Literatur bekannt war, dass durch die Gegenwart des Kupfers die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks ausserordentlich erhöht wird[2]).

2. Über **die Konstitution der Zink-Kupferlegierungen** ist durch die Untersuchungen von Shepherd[3]) recht viel Licht verbreitet worden. Danach existieren im festen Zustand 6 Phasen, welche als feste Lösungen des Zinks und des Kupfers angesprochen werden. Die Kardinalfrage: ob dazwischen nicht auch chemische Verbindungen existieren, ist immer noch nicht eindeutig gelöst worden. Gibt man zu, wie es z. B. Kurnakow tut[4]), dass es auch chemische Individuen von wechselnder Zusammensetzung gibt, so lassen sich die Formeln etwaiger Verbindungen von Zink mit Kupfer überhaupt nicht eindeutig feststellen.

3. Auch über die **chemische Angreifbarkeit** dieser Legierungen ist ziemlich viel schon gearbeitet worden. Crace Calvert und Johnson[5]) haben im Jahre 1866 berichtet, dass verdünnte Salzsäure die zinkreichen Legierungen angreift, und zwar um so stärker, je grösser der Zinkgehalt ist. Hierbei wird Zink herausgelöst, während das Kupfer in schwammiger Form nachbleibt. Eine Legierung, welche der Formel *Zn Cu* entspricht, sowie alle Legierungen, welche noch mehr Kupfer enthalten, werden von verdünnter Salzsäure nicht angegriffen, während

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 692 (1914).

[2]) de la Rive, Ann. Chim. Phys. **43**, 425 (1830); Gladstone u. Tribe, Phil. Mag. **45**, 73 (1872). Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 299, 814 (1872).

[3]) Gürtler, Metallographie [1] **1**, 459 (1912); Shepherd, Journ. Phys. Chem. **8**, 421 (1904); vgl. auch Roberts-Austen, 4 Report of the Alloys Research Committee (1897); Sackur u. Siemens, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2191 (1905); Puschin, Journ. Russ. Phys. Ges. **39**, 353 (1906); Tafel, Metallurgie **5**, 343, 375, 413 (1908); Arnemann, Metallurgie **7**, 201 (1910).

[4]) Bull. de l'Acad. de St.-Petersb., S. 321, 1914.

[5]) Journ. Chem. Loc. (2) **4**, 435 (1866); auszugsweise in Zeitschr. f. Chemie **9**, 744 (1866) und Zeitschr. f. analyt. Chemie **6**, 102 (1866).

konzentrierte Säure nach mehrtägiger Einwirkung daraus alles Zink entzieht und fast chemisch reines Kupfer zurücklässt. Le Chatelier[1]) beobachtete bei der Einwirkung sehr verdünnter Salzsäure auf Legierungen mit einem Überschuss von Zink vorübergehende Abscheidung weisser Kristalle der Verbindung Zn_2Cu, welche jedoch sehr bald zerfallen. Nach den Untersuchungen von Sackur und Mauz[2]) geben Legierungen mit weniger als 45% *Cu* in $^1/_{20}$-norm. H_2SO_4 gar kein Kupfer ab, während die Legierungen mit mehr als 62% Kupfer viel mehr Kupfer als Zink an die Säure abgeben. Zu einem ähnlichen Resultat kamen Lincoln, Klein und Howe[3]), welche die elektrolytische Korrosion verschiedener Messingsorten untersucht haben: sie fanden, dass die Korrosionsprodukte aller Messingsorten, welche über 50% *Cu* enthalten, ungefähr dieselbe Zusammensetzung haben wie die verwendeten Messinganoden, während die Korrosionsprodukte der Legierungen von geringem Kupfergehalt praktisch aus reinem Zink bestehen.

4. Zu unsern **Versuchen** verwendeten wir nur kupferarme Legierungen mit einem Gehalt von 0·51 bis 9·75% Kupfer, und zwar aus dem Grunde, weil sich die kupferreichern Legierungen nur schwer lösen. Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der Komponenten oberhalb der Schmelztemperatur und schnelle Abkühlung der Schmelze in einer eisernen Form erhalten. Durch die schnelle Abkühlung sollte eine Saigerung verhindert werden. Nur in einem Fall wurde die Legierung langsam in einer Form aus gestossener Kreide gekühlt. Wie zu erwarten war, hat diese Legierung eine andere Lösungsgeschwindigkeit gezeigt, als eine schnell gekühlte Legierung von derselben Zusammensetzung.

In jedem Gussstück wurde der Gehalt an Kupfer an mehrern Proben elektrolytisch bestimmt.

Die erhaltenen Metallzylinder hatten eine Höhe von ungefähr 8 cm und 2·5 cm im Durchmesser. Sie wurden auf der Drehbank abgedreht und dann daraus Scheiben herausgeschnitten, deren eine ebene Oberfläche mit einem scharfen Stahlmesser ganz blank poliert wurde. Nachdem die andern Flächen der Scheibe mit Wachs überzogen wurden, wurde die Scheibe an den Flügel eines Glasrührers mit Wachs angeklebt und der Wirkung der Salzsäure unterworfen.

Die Methode der Untersuchung war dieselbe, wie wir sie für

[1]) Compt. rend. **120**, 835 (1905).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2190 (1895); Arbeiten d. Kais. Gesundheitsamts **23**, 261 (1906).

[3]) Journ. Phys. Chem **11**, 501 (1907).

unsere Versuche mit reinem Zink verwendet haben[1]): das Volumen des entwickelten Wasserstoffs wurde gemessen und daraus die Lösungsgeschwindigkeit der Legierung in einem bestimmten Zeitintervall berechnet. Die Resultate der Messungen sind in den folgenden Tabellen enthalten, wobei folgende Bezeichnungen verwendet werden:

V = Volumen der Säure,

D = Durchmesser der Metallscheibe,

t = Zeit seit Anfang der Auflösung,

v_0 = das auf 0° unter Atmosphärendruck reduzierte Volumen des Wasserstoffgases,

$\frac{\Delta v'}{\Delta t}$ = die in einem bestimmten Zeitintervall gemessene Lösungsgeschwindigkeit, ausgedrückt in ccm Wasserstoffgas pro Minute und qcm Metalloberfläche,

K = die nach dem Gesetz von Boguski berechnete Konstante der Lösungsgeschwindigkeit.

Bei der Auflösung der Legierungen scheidet sich das Kupfer in

Tabelle 1.

Auflösung einer schnell gekühlten *Zn-Cu*-Legierung mit 0·51 % *Cu* in $^1/_1$-norm. *HCl* ohne Umrühren.

Versuchstemperatur: 25°.

$V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}18$ cm.

	Versuch 1.			Versuch 2.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	0·6	16	—	0·7	19	—
20	2·9	62	—	2·6	32	—
30	8·3	145	—	7·3	126	—
40	23·0	394	—	25·0	474	—
50	49·3	704	—	71·1	1234	—
60	89·4	1074	—	208·5	3680	—
70	175·2	2299	—	374·4	4440	—
80	310·6	3626	—	515·6	3781	4520
90	445·1	3602	—	638·6	3294	4315
100	566·9	3261	3984	747·8	2924	4183
110	674·7	2885	3849	844·5	2590	4038
120	773·3	2640	3745	934·6	2412	3943
130	863·7	2421	3663	1015·7	2171	3842
140	947·3	2239	3597	—	—	—
150	1023·9	2051	3523	—	—	—
		Grenzwert:	3520		Grenzwert:	3840

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 712 (1914).

Tabelle 2.

Auflösung einer schnell gekühlten *Zn-Cu*-Legierung mit 0·51 % *Cu* in $^1/_1$-norm. *HCl* beim Umrühren d. Fl.

Versuchstemperatur: 25°. Umdrehungsgeschwindigkeit: 100 Touren pro Min.
$V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}19$ cm.

	Versuch 3.			Versuch 4.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	6.4	170	—	0·9	24	—
20	24·6	483	—	4·2	88	—
30	71·0	1231	—	14·7	279	—
40	184·9	3024	—	40·4	812	—
50	343·4	4180	—	96·3	1484	—
60	486·3	3793	4466	221·1	3947	—
70	610·2	3290	4377	376·1	4112	—
80	719·4	2900	4115	512·8	3628	4315
90	819·6	2661	4011	632·8	3187	4160
100	912·5	2468	3917	741·1	2873	4040
110	997·4	2254	3832	840·3	2632	3944
120	1077·8	2136	3773	930·9	2404	3868
130	1153·3	2006	3715	1013·5	2191	3775
140	1224·3	1886	3668	1091·6	2062	3720
150	1291·6	1787	3625	1167·9	1998	3678
160	—	—	—	1238·8	1881	3632
		Grenzwert:	3620		Grenzwert:	3630

Gestalt einer braunen bis schwarzen schwammigen Masse aus, welche an der Oberfläche der Metallplatte ziemlich fest haftet.

Nach beendigtem Versuch wurde die zurückbleibende Lösung im Wasserbade eingeengt, mit Ammoniak im Überschuss versetzt und dann auf etwa gelöstes Kupfer geprüft. In Übereinstimmung mit frühern Versuchen haben wir gefunden, dass bei der Auflösung der Zink-Kupferlegierungen mit einem Gehalt bis 9·75 % *Cu* in Salzsäure auch nicht Spuren von Kupfer in Lösung gehen.

5. Die ersten Versuche, welche mit einer **Legierung von 0·51 % Kupfergehalt** angestellt waren, wurden sowohl in ruhender wie in bewegter Flüssigkeit ausgeführt, wobei die Umrührung durch die Metallplatte selbst bewirkt wurde [wie es in unserer ersten Mitteilung beschrieben ist[1]]. Aus dem Vergleich der Tabellen 1 und 2 geht hervor, dass die Lösungsgeschwindigkeit der untersuchten Legierung durch das Umrühren nicht wesentlich beeinflusst wird. Da jedoch die Resultate derjenigen Versuche, in welcher die Säure umge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 735 (1914).

rührt wurde, besser miteinander übereinstimmen, so haben wir alle folgenden Versuche gleichfalls unter Umrührung der Säure angestellt. Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers betrug in allen Versuchen 100 Touren pro Minute.

Der Vergleich der in der 3. Spalte angeführten Zahlen für die Lösungsgeschwindigkeit zeigt, dass auch bei der Auflösung der Legierungen sich eine Induktionsperiode geltend macht. Ihre Dauer ist jedoch viel geringer als bei der Auflösung des reinen Zinks. Sie beträgt für die 0·51%ige Legierung in $^1/_1$-norm. Salzsäure nur 50 bis 70 Minuten, wobei die Lösungsgeschwindigkeit einen ausserordentlich hohen Maximalwert (ca. 4 ccm) erreicht, um nachher rasch abzufallen. Der Verlauf der Geschwindigkeitskurve ist in der Fig. 1 gezeichnet: es ist charakteristisch, dass die Geschwindigkeitskurve aus zwei gesonderten Zweigen besteht, welche sich in einem Punkte schneiden. Der aufsteigende Ast der Kurve entspricht der Induktion, während der Abfall der Geschwindigkeit hauptsächlich durch die Verminderung der aktiven Oberfläche hervorgerufen wird.

6. Dass dem so ist, zeigt **der Gang der Konstanten** in allen Geschwindigkeitsversuchen. Wäre der Vorgang der Auflösung der Legierungen des Zinks in Säuren durch die Diffusion der Säure innerhalb der „adhärierenden Schicht" allein bestimmt (wie das bei der Auflösung des Magnesiums und auch des „aktivierten" Zinks der Fall ist), — so würde für die Lösungsgeschwindigkeit das von Boguski entdeckte Gesetz gelten, laut welchem die Lösungsgeschwindigkeit der jeweiligen Konzentration der freien Säure proportional sein müsste, d. h.

$$\frac{dv_0}{dt} = KF\left(C_0 - \frac{v_0}{11206\,V}\right), \qquad (1)$$

wenn F die freie Oberfläche des Metalls und C_0 die Anfangskonzentration der Säure in g-Äquivalenten pro ccm bezeichnet. Die Zunahme der Geschwindigkeit während der Induktionsperiode lässt sich — im Sinne der Theorie der Lokalelemente — so auffassen, dass während dieser Zeit die homogenen Kristalle, welche eine feste Lösung des Kupfers in β-Zink bilden, von der Säure ausgelaugt werden. Es bleiben dann auf der Metalloberfläche Kupferpartikelchen nach, welche die Bildung der Lokalelemente veranlassen.

Daher darf man die Konstante K erst seit dem Moment rechnen, in welchem die maximale Geschwindigkeit erreicht wurde. Ist die zugehörige Zeit t_0, und haben sich während dieser Zeit v_t ccm Wasserstoff ausgeschieden, so ergibt sich durch die Integration der Gleichung (1) folgende Formel für K:

$$K = \frac{11206 \cdot 2{\cdot}303 \cdot V}{F(t - t_0)} \log \frac{11206\, C_0 V - v_0}{11206\, C_0 V - v_t}. \qquad (2)$$

Nach dieser Formel sind die in der vierten, bzw. siebenten Spalte der Tabellen angegebenen Werte berechnet.

Nun sieht man sowohl in den Tabellen 1 und 2, wie auch in allen andern Versuchen, zu denen frisch polierte Platten verwendet wurden, — dass die Geschwindigkeitskonstante stetig abnimmt: anfangs rasch, später langsamer. Schliesslich scheint sie sich asymptotisch einem bestimmten Wert zu nähern. In den Versuchen der Tabelle 2 beträgt dieser Grenzwert 3630. Wir nehmen an, dass die Abnahme der Geschwindigkeitskonstante daher rührt, weil durch das ausgeschiedene Kupfer die Diffusion der Säure zum Zink verlangsamt wird.

7. Über den **Einfluss des Kupfergehalts** der Legierungen auf ihre Lösungsgeschwindigkeit in $^1/_1$-norm. *HCl* geben die Tabellen 3, 4 und 5 Aufschluss. Sie enthalten Ergebnisse von Versuchen, welche mit einer

Tabelle 3.

Auflösung einer schnell gekühlten Legierung mit 4·47 % *Cu* in $^1/_1$-norm. *HCl* unter Umrühren d. Fl.

Versuchstemperatur: 25°. Umdrehungsgeschwindigkeit: 100 Umdrehungen pro Min. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}21$ cm.

	Versuch 5.			Versuch 6.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	1·4	36	—	3·7	96	—
20	18·2	531	—	65·9	1622	—
30	94·8	1996	—	135·6	1817	—
40	165·9	1854	—	193·3	1505	—
50	223·4	1499	1579	240·9	1241	1346
60	272·6	1282	1496	284·0	1124	1280
70	316·3	1139	1413	323·3	1024	1230
80	356·5	1048	1351	359·9	954	1194
90	394·8	998	1314	394·8	910	1164
100	431·2	949	1277	429·6	907	1147
110	466·8	928	1251	463·5	884	1129
120	503·2	949	1236	498·3	907	1123
130	539·6	949	1228	—	—	—
140	576·1	952	1222	—	—	—
150	611·6	926	1218	—	—	—
160	647·2	928	1214	—	—	—
170	681·9	904	1211	—	—	—
180	716·4	899	1207	—	—	—
		Grenzwert:	1210		Grenzwert:	1125

Tabelle 4.

Auflösung einer schnell gekühlten Legierung mit 4·47 % *Cu* in $^1/_1$-norm. *HCl* unter Umrühren.

Versuchstemperatur: 25°. Umdrehungsgeschwindigkeit: 100 Touren pro Min. $V = 125$ ccm. $D = 2{\cdot}19$ cm.

	Versuch 9.			Versuch 10.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	0·6	16	—	1·9	50	—
20	3·7	82	—	—	—	—
30	25·3	573	—	66·2	1706	—
40	93·8	1817	—	139·0	1932	—
50	163·6	1852	—	196·8	1534	—
60	219·8	1491	(1729)	245·3	1286	(1506)
70	265·7	1217	(1600)	288·2	1138	(1460)
80	307·1	1098	(1524)	326·4	1013	(1404)
90	344·3	987	(1462)	361·8	939	(1370)
100	379·7	939	(1428)	396·4	918	(1342)
110	413·7	902	(1400)	429·0	865	1325
120	445·9	854	1375	461·6	865	1320
130	479·4	889	1366	494·3	868	1316
140	512·2	870	1365	526·0	841	1319
150	544·3	852	1365	557·3	830	1321
160	576·0	841	1370	—	—	—
170	606·3	804	1369	—	—	—
180	635·3	769	1371	—	—	—
		Grenzwert:	1369		Grenzwert:	1320

Tabelle 5.

Auflösung einer schnell gekühlten Legierung mit 9·75 % *Cu* in $^1/_1$-norm. *HCl* beim Umrühren d. Fl.

Versuchstemperatur: 25°. Umdrehungsgeschwindigkeit: 100 Touren pro Min. $V = 250$ ccm. Versuch 20: $D = 2{\cdot}18$ cm. Versuch 21: $D = 2{\cdot}19$ cm.

	Versuch 20.			Versuch 21.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	0·7	19	—	0·5	13	—
20	3·7	80	—	1·7	32	—
30	15·6	319	—	5·2	93	—
40	45·0	788	—	17·5	326	—
50	68·8	638	657	46·0	756	—
60	89·9	565	622	70·9	661	667
70	109·1	514	587	92·0	560	624
80	126·6	469	566	112·3	538	598
90	142·7	431	546	129·8	464	573
100	158·8	431	530	147·2	461	554
110	176·2	466	523	163·8	440	551
120	194·5	490	522	181·3	464	533
		Grenzwert:	520		Grenzwert:	530

Legierung von 4·47 % *Cu* und von 0·75 % *Cu* ausgeführt wurden. Es folgt daraus, dass mit steigendem Kupfergehalt der Legierungen sowohl

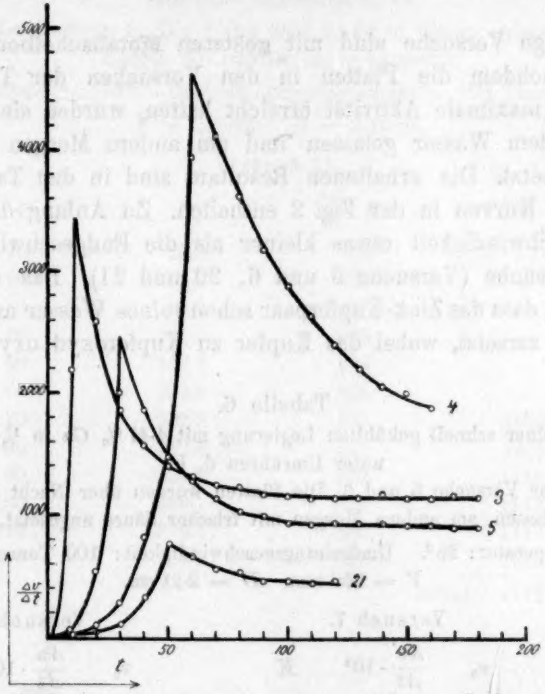


Fig. 1. Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von Zink-Kupferlegierungen von der Zeit.

Nr. 4: schnell gekühlte *Zn-Cu*-Legierung mit 0·51 % *Cu* in $^1/_1$-norm. *HCl* (Tab. 2, Versuch 4).

Nr. 5: schnell gekühlte *Zn-Cu*-Legierung mit 4·47 % *Cu* in $^1/_1$-norm. *HCl* (Tab. 3, Versuch 5).

Nr. 13: schnell gekühlte *Zn-Cu*-Legierung mit 4·47 % *Cu* in $^1/_1$-norm. *HCl* (Tab. 9, Versuch 13).

Nr. 21: schnell gekühlte *Zn-Cu*-Legierung mit 9·75 % *Cu* in $^1/_1$-norm. *HCl* (Tab. 5, Versuch 21).

die maximale Lösungsgeschwindigkeit, wie auch die Konstante sinkt: wir erhalten folgende Zusammenstellung:

Gehalt an *Cu*	Konzentration des *HCl*	Maximale Lösungsgeschwindigkeit	Grenzwert der Konstante
0·51 %	$^1/_1$-norm.	4150	3630
4·46 „	„	1910	1165
9·75 „	„	770	525

Die Induktionsperiode ist aber für die drei untersuchten Legierungen

nicht wesentlich verschieden: sie schwankt zwischen 30 und 60′ und scheint bei einem mittlern Gehalt an Kupfer die kürzeste Dauer zu besitzen.

8. Einige Versuche sind mit **geätzten Metallscheiben** ausgeführt worden. Nachdem die Platten in den Versuchen der Tabellen 3, 4 und 5 ihre maximale Aktivität erreicht hatten, wurden sie über Nacht in destilliertem Wasser gelassen und am andern Morgen mit frischer Säure angesetzt. Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 6—8 und in den Kurven in der Fig. 2 enthalten. Zu Anfang der Versuche ist die Geschwindigkeit etwas kleiner als die Endgeschwindigkeit der frühern Versuche (Versuche 5 und 6, 20 und 21). Das dürfte wohl daran liegen, dass das Zink-Kupferpaar schon reines Wasser unter Wasserstoffbildung zersetzt, wobei das Kupfer zu Kupferoxyd oxydiert wird[1]).

Tabelle 6.

Auflösung einer schnell gekühlten Legierung mit 4·47 % *Cu* in $^1/_1$-norm. *HCl* unter Umrühren d. Fl.

Fortsetzung der Versuche 5 und 6. Die Platten wurden über Nacht in Wasser gelassen, am andern Morgen mit frischer Säure angesetzt.

Versuchstemperatur: 25°. Umdrehungsgeschwindigkeit: 100 Touren pro Min. $V = 250$ ccm. $D = 2{\cdot}21$ cm.

	Versuch 7.			Versuch 8.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	31·2	813	—	34·6	902	—
20	63·4	839	—	63·8	761	—
30	95·5	836	—	94·4	797	—
40	128·6	862	—	127·6	865	—
50	163·5	909	—	163·2	927	—
60	198·5	912	—	200·6	974	—
70	233·8	920	—	238·0	974	—
80	270·6	959	—	276·4	1000	—
90	306·8	954	1042	313·7	972	1109
100	342·2	922	1034	350·6	961	1101
110	377·6	922	1054	386·8	943	1098
120	410·7	862	1037	422·3	924	1089
130	442·8	836	1028	456·8	898	1086
140	475·5	852	1023	490·7	883	1084
150	507·1	821	1021	522·6	831	1076
160	—	—	—	553·6	807	1065
170	—	—	—	585·1	820	1060
180	—	—	—	615·6	794	1074
		Mittel:	1034		Mittel:	1084

[1]) A. v. Antropoff, Chem.-Zeitung 38, 230 (1914).

Tabelle 7.

Auflösung einer schnell gekühlten *Zn-Cu*-Legierung mit 4·47 % *Cu* in $^1/_1$-norm. *HCl* unter Umrühren d. Fl.

Fortsetzung des Versuchs 9. Die Platte über Nacht in Wasser gelassen, am andern Morgen mit frischer Säure angesetzt.

Versuchstemperatur: 25°. Umdrehungsgeschwindigkeit: 100 Touren pro Min.

$V = 125$ ccm. $D = 2{\cdot}19$ cm.

Versuch 11.

t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	33·3	884	—
20	64·7	834	—
30	97·0	858	—
40	131·2	908	—
50	167·2	956	—
60	203·2	956	—
70	238·3	932	1104
80	272·6	911	1121
90	305·8	882	1115
100	338·1	858	1112
110	370·4	858	1116
120	401·9	836	1125
		Mittel:	1115

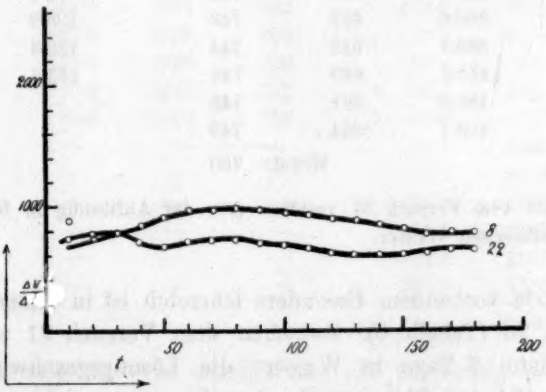


Fig. 2. Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von *Zn-Cu*-Legierungen von der Zeit.

Nr. 8: aktivierte *Zn-Cu*-Legierung mit 4·47 % *Cu* in $^1/_1$-norm. *HCl* (Tab. 6, Vers. 8).
Nr. 22: aktivierte *Zn-Cu*-Legierung mit 9·75 % *Cu* in $^1/_1$-norm. *HCl* (Tab. 8, Vers. 22).

Dadurch wird augenscheinlich die Aktivität der Legierung etwas vermindert. Dann lässt sich ein langsames Steigen der Lösungsgeschwindigkeit beobachten. Es ist also auch bei den geätzten Stellen eine In-

Tabelle 8.

Auflösung einer schnell gekühlten Legierung mit 9·75 % *Cu* in $^1/_1$-norm. *HCl* beim Umrühren d. Fl.

Versuchstemperatur: 25°. Umdrehungsgeschwindigkeit: 100 Touren pro Min.

Fortsetzung der Versuche 20 und 21: die Platten wurden über Nacht in Wasser gelassen; am andern Morgen mit frischer Säure angesetzt.

$V = 250$ ccm. Versuch 22: $D = 2{\cdot}18$ cm. Versuch 23: $D = 2{\cdot}19$ cm.

	Versuch 22.			Versuch 23.	
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$
10	27·5	736	—	8·2	218
20	56·4	774	—	12·8	122
30	85·3	774	—	17·4	122
40	111·9	712	742	20·6	85
50	137·6	688	733	24·2	96
60	164·2	712	737	26·5	61
70	191·6	733	752	30·2	98
80	219·2	739	756	33·9	98
90	245·8	712	763	41·2	194
100	271·9	698	765	50·3	242
110	297·1	674	762	63·1	340
120	321·0	640	758	76·4	353
130	343·9	613	752	92·4	425
140	366·8	613	748	108·9	438
150	389·7	613	744	126·3	462
160	413·6	640	746	143·6	459
170	438·3	661	745	—	—
180	463·1	664	749	—	—
			Mittel: 750		

Die Platte vom Versuch 23 verblieb (vor der Auflösung in frischer Säure) 3 Tage in destilliertem Wasser.

duktionsperiode vorhanden. Besonders lehrreich ist in dieser Beziehung der Versuch 23 (Tabelle 6). Zwischen dem Versuch 21 und 23 verblieb die Platte 3 Tage in Wasser: die Lösungsgeschwindigkeit ist hierbei von 464 auf 218 gesunken, und — was nicht weniger auffallend ist — sie fuhr in $^1/_1$-norm. Salzsäure fort, noch weiter zu sinken, bis sie den Wert 61 erreicht hatte. Erst dann ging sie langsam auf den normalen Wert (462) zurück.

Der Abfall der Lösungsgeschwindigkeit vollzieht sich bei den geätzten Platten ganz normal. Wir bekommen ganz schöne Konstanten, welche mit den Grenzwerten der Geschwindigkeitskonstanten aus den frühern Versuchen ganz gut übereinstimmen. Das Volumen der Säure-

lösung scheint auf den Wert der Geschwindigkeitskonstante keinen Einfluss auszuüben, wie es die Theorie auch verlangt[1]).

9. Die anfängliche **Konzentration der Säure** beeinflusst den Wert der Geschwindigkeitskonstante in dem Sinne, dass die Konstante bei stärkerer Säurekonzentration kleiner wird. Das wird durch die in der Tabelle 9 enthaltenen Resultate einiger Versuche mit $^2/_1$-norm. Salz-

Tabelle 9.

Auflösung einer schnell gekühlten Legierung mit 4·47 % *Cu* in $^2/_1$-norm. *HCl* unter Umrühren d. Fl.

Versuchstemperatur: 25°. Umdrehungsgeschwindigkeit: 100 Touren pro Min. $V = 250$ ccm. Versuch 12: $D = 2{\cdot}20$ cm. Versuch 13: $D = 2{\cdot}18$ cm.

	Versuch 12.			Versuch 13.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	80·6	2122	—	82·1	2200	—
20	192·3	2914	—	178·9	2594	—
30	269·3	2028	1069	249·2	1883	967
40	333·4	1686	976	308·5	1589	899
50	390·2	1495	917	361·5	1420	852
60	442·4	1374	874	410·8	1321	820
70	493·8	1353	848	458·2	1270	791
80	542·2	1274	822	504·8	1249	774
90	588·9	1229	802	549·2	1190	757
100	634·8	1208	788	592·8	1168	746
110	680·6	1205	777	635·7	1150	733
120	724·6	1158	766	678·2	1139	723
130	—	—	—	721·1	1149	718
140	—	—	—	764·9	1173	714
150	—	—	—	807·8	1149	711
160	—	—	—	850·7	1149	708
170	—	—	—	893·7	1152	707
180	—	—	—	936·5	1146	705
					Grenzwert:	710

säure nachgewiesen. Wir erhalten für die Legierung mit 4·47 % *Cu* folgende Zahlen:

	Induktionsperiode	Maximale Lösungsgeschwind.	Grenzwert der Konstante
in $^1/_1$-norm. *HCl*:	27′	1910	1165
in $^2/_1$-norm. *HCl*:	14	3400	710

Nachdem die Versuche 12 und 13 zu Ende geführt wurden, wurden die Metallscheiben herausgenommen und an der Luft liegen ge-

[1]) Vgl. Drucker, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **29**, 459 (1902).

lassen. Da sich die Oberfläche während der Nacht oxydiert hatte, wurde sie mit dem Messer abgekratzt, worauf beide Metallscheiben mit frischer $^2/_1$-norm. Salzsäure angesetzt wurden. Die Resultate dieser Versuche sind in der Tabelle 10 enthalten. Es erweist sich, dass die Platten durch das Liegen an der Luft bedeutend passiver geworden sind als frische Platten und auch langsamer aktiviert wurden.

Tabelle 10.

Auflösung einer schnell gekühlten Legierung mit 4·47% *Cu* in $^1/_1$-norm. *HCl* unter Umrühren d. Fl.

Fortsetzung der Versuche 12 und 13: die Platten an der Luft getrocknet und dann mit dem Messer abgekratzt.

Versuchstemperatur: 25°. Umdrehungsgeschwindigkeit: 100 Touren pro Min. $V = 250$ ccm. Versuch 14: $D = 2{\cdot}20$ cm. Versuch 15: $D = 2{\cdot}18$ cm.

	Versuch 14.			Versuch 15.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	24·3	768	—	—	—	—
20	56·8	855	—	18·0	482	—
30	168·6	3536	—	57·9	1068	—
40	254·2	2253	—	165·4	2879	—
50	323·7	1830	968	220·0	1461	—
60	383·2	1566	900	271·4	1376	708
70	437·2	1422	860	317·3	1228	682
80	486·8	1305	823	359·5	1130	651
90	535·6	1285	801	400·7	1103	640
100	582·4	1232	778	441·3	1087	629
110	627·5	1187	761	480·8	1057	622
120	—	—	—	519·0	1023	612

10. Der Verlauf der Auflösung **langsam gekühlter Legierungen** unterscheidet sich wesentlich dadurch, dass die Induktionsperiode viel länger ist. Daher erhalten wir anstatt zweier sich schneidenden Geschwindigkeitskurven nur eine, welche durch ein Maximum geht (vgl. Fig. 3). Im Gegensatz hierzu ist sowohl die Maximalgeschwindigkeit wie auch die Geschwindigkeitskonstante — unter sonst gleichen Umständen — bedeutend grösser als bei den schnell gekühlten Legierungen. Die Tabellen 11 und 12, welche sich auf Versuche in $^1/_1$-norm. und in $^1/_2$-norm. Salzsäure beziehen, zeigen, dass die Konstante innerhalb jeder Versuchsreihe nur wenig schwankt und keinen ausgesprochenen Gang zeigt. Der Unterschied in dem Verhalten der schnell und

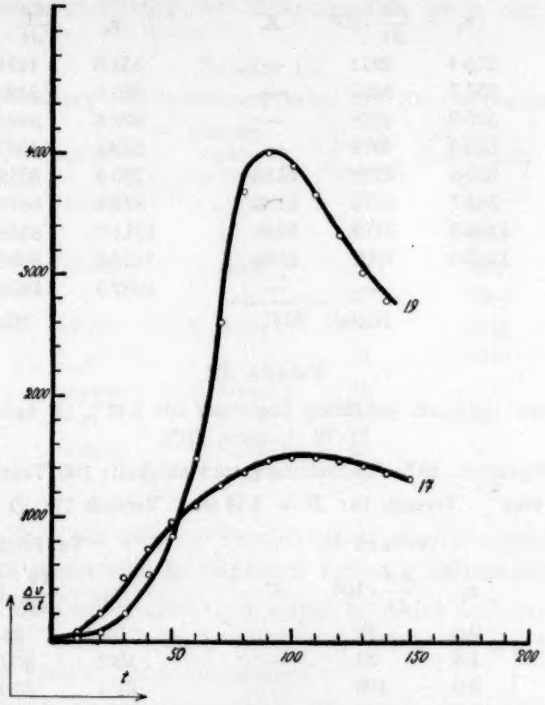


Fig. 3. Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von Zink-Kupferlegierungen von der Zeit.

Nr 17: langsam gekühlte *Zn-Cu*-Legierung mit 4·42 % *Cu* in $^1/_2$-norm. *HCl* (Tabelle 12, Versuch 17).

Nr. 19: langsam gekühlte *Zn-Cu*-Legierung mit 4·42 % Cu in $^1/_1$-norm. *HC* (Tabelle 11, Versuch 19).

Tabelle 11.

Auflösung einer langsam gekühlten Legierung mit 4·42 % *Cu* in $^1/_1$-norm. *HCl* beim Umrühren d. Fl.

Versuchstemperatur: 25°. Umdrehungsgeschwindigkeit: 100 Touren pro Min. $V = 250$ ccm. Versuch 18: $D = 2{\cdot}30$ cm. Versuch 19: $D = 2{\cdot}29$ cm.

	Versuch 18.			Versuch 19.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	2·3	56	—	0·3	7	—
20	12·9	256	—	3·2	70	—
30	34·2	513	—	11·9	211	—
40	69·3	845	—	34·0	535	—
50	123·9	1315	—	69·9	870	—

t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
60	215·4	2211	—	131·5	1492	—
70	357·7	3426	—	240·0	2629	—
80	525·9	4028	—	392·6	3695	—
90	695·0	4072	—	559·1	4030	—
100	850·4	3739	5156	720·9	3918	5084
110	994·7	3476	5182	872·8	3678	5124
120	1126·3	3170	5246	1011·0	3348	5100
130	1247·0	2907	5124	1136·3	3036	5058
140	—	—	—	1252·0	2803	4865
		Mittel:	5177		Mittel:	5046

Tabelle 12.

Auflösung einer langsam gekühlten Legierung mit 4·42% *Cu* beim Umrühren d. Fl. in $^1/_2$-norm. *HCl*.

Versuchstemperatur: 25°. Umdrehungsgeschwindigkeit: 100 Touren pro Min.

$V = 250$ ccm. Versuch 16: $D = 2{\cdot}29$ cm. Versuch 17: $D = 2.30$ cm.

	Versuch 16.			Versuch 17.		
t	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	v_0	$\frac{\Delta v'}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
10	0·5	12	—	1·8	43	—
20	1·8	31	—	10·2	202	—
30	6·0	102	—	31·4	510	—
40	16.7	260	—	62·0	737	—
50	38·9	539	—	101·8	958	—
60	71·3	786	—	148·0	1112	—
70	111·1	966	—	200·7	1269	—
80	154·6	1056	—	258·0	1380	—
90	203·6	1190	—	319·1	1471	—
100	255·5	1260	—	381·5	1502	—
110	311·1	1350	—	443·9	1502	—
120	365·7	1326	—	505·5	1483	4440
130	421·2	1348	—	565·0	1433	4557
140	474·9	1304	3848	622·4	1382	4627
150	528·5	1302	3929	677·9	1336	4722
160	578·6	1216	3983	730·8	1273	4808
170	626·8	1170	4014	—	—	—
180	673·0	1122	4047	—	—	—
		Mittelwert:	3964		Mittelwert:	4631

langsam gekühlten Legierungen gegenüber $^1/_1$-norm. Salzsäure zeigt sich deutlich in folgender Zusammenstellung:

	Gehalt an *Cu*	Induktionsperiode	Konstante
schnell gekühlt:	4·47%	27′	1165
langsam gekühlt:	4·42 „	70	5065

Eine Zusammenstellung der Hauptresultate ist in der Tabelle 13 gegeben.

Tabelle 13.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse mit *Zn-Cu*-Legierungen.

Nr.	Prozentgehalt *Cu*	Gekühlt	Konzentration der Säure	Induktionszeit	Maximale Geschwindigkeit	Grenzwert der Konstante
3	0·51	schnell	$^1/_1$-norm.	43′	4600	3620
4	0·51	„	„	60	4600	3630
5	4·47	schnell	$^1/_1$-norm.	23′	2200	1210
6	4·47	„	„	30	2400	1125
12	4·47	schnell	$^2/_1$-norm.	16′	3300	—
13	4·47	„	„	11	3400	710
18	4·42	langsam	$^1/_1$-norm.	75′	4700	5180
19	4·42	„	„	85	4500	5050
20	9·75	schnell	$^1/_1$-norm.	40′	800	520
21	9·75	„	„	50	800	530

11. Die Resultate unserer Versuche über die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen.

1. Die Zink-Kupferlegierungen zeigen bei ihrer Auflösung eine Induktionsperiode, welche jedoch bedeutend kürzer ist als die bei der Auflösung des reinen Zinks beobachtete.

2. Die Geschwindigkeitskonstante fällt nach dem Ablauf der Induktionsperiode zunächst rasch ab; später erreicht sie einen Grenzwert.

3. Die Lösungsgeschwindigkeit vermindert sich mit steigendem Kupfergehalt.

4. Aktivierte Platten der Zink-Kupferlegierungen zeigen einen regelmässigen Verlauf der Auflösung und folgen dem Gesetz von Boguski.

5. Langsam gekühlte Legierungen haben eine längere Induktionsperiode aber eine grössere Lösungsgeschwindigkeit als rasch gekühlte.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium des Polytechnischen Instituts.
April 1914.

Jährlicher Bericht des Internationalen Komitees für Atomgewichte für 1915.

Der Vorstand der Internationalen Association der Chemischen Gesellschaften, welcher die Atomgewichtskommission nun angeschlossen ist, empfahl in der Zusammenkunft vom September 1913, dass der jährliche Bericht im August abgeschlossen werden sollte. Der gegenwärtige Bericht ist demgemäss entsprechend dieser Empfehlung fertig gestellt worden, wenn auch Verzögerungen infolge der Korrespondenz seine gleichzeitige Veröffentlichung in allen Ländern verhindern mag[1]).

Seit dem Bericht für 1914 sind eine Anzahl neuerer Atomgewichtsbestimmungen veröffentlicht worden. Diese können folgendermassen kurz zusammengefasst werden:

Silber, Schwefel und Chlor. Scheuer[2]) löste reines Silber in Schwefelsäure, und sammelte und wog das abgegebene Schwefeldioxyd. Das gewogene Silbersulfat wurde dann durch Erhitzen in einem Strom von Chlorwasserstoff in Chlorid übergeführt. Drei Verhältnisse wurden dergestalt ermittelt, welche die drei gesuchten Atomgewichte unabhängig von allen frühern Bestimmungen ergeben. Die erhaltenen Resultate sind:

$$Ag = 107{\cdot}884, \quad S = 32{\cdot}067, \quad Cl = 35{\cdot}460.$$

Der Wert für Silber ist ziemlich hoch, die andern Werte stimmen mit allgemein angenommenen überein.

Calcium. Oechsner de Coninck[3]) hat das Atomgewicht des Calciums durch Umwandlung des Karbonats in das Sulfat bestimmt. Er findet den Wert $Ca = 40{\cdot}13$.

Baryum. Gleichfalls von Oechsner de Coninck[4]) neu bestimmt. Baryumkarbonat wurde in Salpetersäure gelöst, das entwickelte Kohlendioxyd wurde gewogen. Der gefundene Wert war $Ba = 137{\cdot}36$.

Kupfer. Das Atomgewicht wurde von O. de Coninck und Du-

---

[1]) In Deutschland wird nach wie vor die neue Tabelle mit dem Kalenderjahr veröffentlicht und in Gebrauch genommen. *W. O.*

[2]) Arch. Sci. Phys. Nat. [4] **36**, 381.

[3]) Bull. Acad. Belg. 1913, 222.

[4]) Rev. Gén. Chim. **16**, 245.

celliez bestimmt[1]). Kupfer wurde durch Salpetersäure oxydiert, das Oxyd gewogen. In fünf Versuchen wurden gefunden $Cu = 63{\cdot}523$ bis 63·605, im Mittel 63·549. Diese Atomgewichtsbestimmungen von O. de Coninck sind in sehr kurzer Form publiziert, ohne dass Angaben über die Einzelheiten sich vorfinden, die sonst als wesentlich angesehen werden. Wie wurden die Stoffe gereinigt? Sind die Gewichte auf das Vakuum reduziert worden?

Cadmium. Quinn und Hulett[2]) haben das Atomgewicht des Cadmiums durch Elektrolyse des Chlorids und Bromids wiederbestimmt. In beiden Reihen wurde das Cadmium im Quecksilber aufgefangen und gewogen. Aus dem Chlorid ergab sich mit $Cl = 35{\cdot}458$, $Cd = 112{\cdot}32$. Aus dem Bromid mit $Br = 79{\cdot}92$, $Cd = 112{\cdot}26$. Diese Werte stimmen mit den früher von Perdue und Hulett und von Laird und Hulett gefundenen gut überein, sind aber viel niedriger als der Wert von Baxter, welcher in der Tabelle angenommen worden ist. Die Ursache der Differenz muss noch aufgeklärt werden, sie liegt voraussichtlich in einem konstanten Fehler in der einen oder andern Methode. Eine Änderung in der Tabelle erscheint verfrüht.

Quecksilber. Taylor und Hulett[3]) stellten Quecksilberoxyd durch Erhitzen von reinem Quecksilber in Sauerstoff her. Gewogene Mengen des Oxyds wurden dann durch Erhitzen mit metallischem Eisen zerlegt, und das abgeschiedene Quecksilber wurde gesammelt und gewogen. Aus den so erhaltenen Daten folgt $Hg = 200{\cdot}37$. Dieser Wert ist ebenso wie bei Cadmium niedriger als der bisher angenommene, und es müssen weitere Nachweise abgewartet werden, bevor über seine Annahme oder Verwerfung entschieden werden kann.

Vanadium. Briscoe und Little[4]) bestimmten das Atomgewicht durch Analysen des Oxychlorids $VOCl_3$. Der mittlere Wert war $V = 50{\cdot}950$, doch ziehen die Autoren 50·96 vor.

Selen. Jannek und Meyer[5]) bestimmten das Atomgewicht des Selens durch Oxydation des Elements zum Dioxyd. Das Mittel von zehn Versuchen ergab $Se = 79{\cdot}140$.

Dasselbe Atomgewicht wurde von Bruylants und Bytebier[6]) aus der Dichte des Selenwasserstoffs, SeH_2, abgeleitet. In vier Versuchs-

[1]) Rev. Gén. Chim. **16**, 122.

[2]) Journ. Phys. Chem. **17**, 780.

[3]) Journ. Phys. Chem. **17**, 755.

[4]) Proc. Chem. Soc. **30**, 64.

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **83**, 51.

[6]) Bull. Acad. Belg. 1912, 856. Nach Germann (Compt. rend. **157**, 926) ist das Gewicht eines Normalliters Sauerstoff 1·42900 g.

reihen ergab sich das Gewicht eines Liters des Gases bei 0° und 76 cm gleich 3·6715 g. Das Gewicht eines Liters Sauerstoff unter gleichen Bedingungen fanden sie gleich 1·4295 g. Nach der Methode der Grenzdichten und mit $H = 1{\cdot}008$ ergab sich $Se = 79{\cdot}18$, was dem in der Tabelle gegebenen Werte nahekommt.

Tellur. Dennis und Anderson[1]) reinigten Tellur durch Herstellung von Tellurwasserstoff aus Aluminiumtellurid und Kondensation des Gases bei der Temperatur der flüssigen Luft, wo es in die feste Form übergeht. Aus dem Hydrid wurde das Metall durch Erhitzen auf 500° hergestellt. 31 Umwandlungen von derart gewonnenem Tellur in Tellurdioxyd ergaben im Mittel $Te = 127{\cdot}6$. Andere Bestimmungen nach einer volumetrischen Methode ergaben einen niedrigern Wert, annähernd 127·50. Die Autoren schliessen, dass das hypothetische „Dvitellurium" mit höherem Atomgewicht nicht existiert.

Scandium. Lukens[2]) stellte Scandiumoxyd aus Wolframerz von Colorado her. Durch Kalzination des Sulfats zu Oxyd fand er:

$$Sc = 44{\cdot}59 \text{ und } 44{\cdot}77.$$

Das Material war vermutlich noch nicht ganz rein.

Yttrium. Meyer und Weinheber[3]) erhielten durch Umwandlung von Yttriumoxyd in das Sulfat $Yt = 88{\cdot}75$. Durch den umgekehrten Prozess fanden sie $Yt = 88{\cdot}74$. Reduziert auf den leeren Raum ergibt sich 88·70.

Ytterbium und Lutetium. Das Atomgewicht wurde von Auer v. Welsbach[4]) von neuem bestimmt. Für Ytterbium (Aldebaranium) fand er $Yb = 173{\cdot}00$, für Lutetium (Cassiopeium) $Lu = 175{\cdot}00$. Diese Werte sind für die in der Tabelle gegebenen einzuführen.

Iridium. Holzmann[5]) führte vier Reduktionen des Salzes $(NH_4)_2IrCl_6$ durch Wasserstoff aus und fand $Ir = 193{\cdot}42$. Dies ist höher als der bisher angenommene Wert. Doch erscheint die Untersuchung nicht entscheidend genug, um eine Veränderung zu rechtfertigen.

Helium. Heuse[6]) fand in sieben Bestimmungen der Dichte des Heliums das Gewicht eines Normalliters gleich 0·17856 g. Hieraus ergibt sich nach der Methode der Grenzdichten $He = 4{\cdot}002$.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 882.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1470.
[3]) Ber. **46**, 2672.
[4]) Monatsh. f. Chemie **34**, 1713.
[5]) Sitzungsber. d. phys.-med. Soc. Erlangen **44**, 84.
[6]) Verh. d. d. physik. Ges. **15**, 518.

Neon. Aus zwei Bestimmungen der Dichte des Neons findet Leduc[1]) $Ne = 20$.

In der Atomgewichtstabelle erscheinen demgemäss Änderungen von erheblicher Bedeutung nicht notwendig. Allenfalls möchten die Werte für Yttrium, Ytterbium, Helium und Neon geändert werden, aber dies kann ebenso gut bis auf das nächste Jahr verschoben werden. Einige Versuche von Richards und Cox[2]) über die Reinheit ihres Lithiumperchlorats deuten auf eine mögliche Verminderung im Atomgewicht des Silbers hin, nämlich von 107·88 auf 107·871.

[1]) Compt. rend. **158**, 864.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 819.

Gezeichnet

J. W. Clarke. W. Ostwald. P. E. Thorpe. G. Urbain.

Internationale Atomgewichte 1915.

Ag	Silber	107·88	*N*	Stickstoff	14·01
Al	Aluminium	27·1	*Na*	Natrium	23·00
Ar	Argon	39·88	*Nb*	Niobium	93·5
As	Arsen	74·96	*Nd*	Neodym	144·3
Au	Gold	197·2	*Ne*	Neon	20·2
B	Bor	11·0	*Ni*	Nickel	58·68
Ba	Baryum	137·37	*Nt*	Niton	222·4
Be	Beryllium	9·1	*O*	Sauerstoff	16·00
Bi	Wismut	208·0	*Os*	Osmium	190·9
Br	Brom	79·92	*P*	Phosphor	31·04
C	Kohlenstoff	12·00	*Pb*	Blei	207·10
Ca	Calcium	40·07	*Pd*	Palladium	106·7
Cd	Cadmium	112·40	*Pr*	Praseodym	140·6
Ce	Cerium	140·25	*Pt*	Platin	195·2
Cl	Chlor	35·46	*Ra*	Radium	226·4
Co	Kobalt	58·97	*Rb*	Rubidium	85·45
Cr	Chrom	52·0	*Rh*	Rhodium	102·9
Cs	Cäsium	132·81	*Ru*	Ruthenium	101·7
Cu	Kupfer	63·57	*S*	Schwefel	32·07
Dy	Dysprosium	162·5	*Sb*	Antimon	120·2
Er	Erbium	167·7	*Sc*	Scandium	44·1
Eu	Europium	152·0	*Se*	Selen	79·2
F	Fluor	19·0	*Si*	Silicium	28·3
Fe	Eisen	55·84	*Sm*	Samarium	150·4
Ga	Gallium	69·9	*Sn*	Zinn	119·0
Gd	Gadolinium	157·3	*Sr*	Strontium	87·63
Ge	Germanium	72·5	*Ta*	Tantal	181·5
H	Wasserstoff	1·008	*Tb*	Terbium	159·2
He	Helium	3·99	*Te*	Tellur	127·5
Hg	Quecksilber	200·6	*Th*	Thor	232·4
Ho	Holmium	163·5	*Ti*	Titan	48·1
In	Indium	114·8	*Tl*	Thallium	204·0
Ir	Iridium	193·1	*Tu*	Thulium	168·5
J	Jod	126·92	*U*	Uran	238·5
K	Kalium	39·10	*V*	Vanadium	51·0
Kr	Krypton	82·92	*W*	Wolfram	184·0
La	Lanthan	139·0	*X*	Xenon	130·2
Li	Lithium	6·94	*Y*	Yttrium	89·0
Lu	Lutetium	174·0	*Yb*	Ytterbium	172·0
Mg	Magnesium	24·32	*Zn*	Zink	65·37
Mn	Mangan	54·93	*Zr*	Zirkonium	90·6
Mo	Molybdän	96·0			

Die Dampfspannung der Aceton-Chloroform-gemische in Abhängigkeit von der Temperatur.

Beitrag zur Kenntnis der Association des Acetons.

Von

E. Beckmann und O. Faust.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 7. 14.)

Nachdem es durch die neuerliche Vervollkommnung[1]) des schon früher von E. Beckmann und W. Weber[2]) beschriebenen Druckregulators für Siedeversuche möglich geworden ist, in geschlossenen Gefässen beliebige Gasdrucke von Atmosphärendruck abwärts beliebig lange mit einer nach Bruchteilen von Zehntel Millimetern Quecksilber zählenden Genauigkeit konstant zu halten und Flüssigkeiten in geschlossenen Gefässen bei beliebigem Druck zu sieden, sind die Verfasser daran gegangen, den zur Dampfdruckmessung von reinen Flüssigkeiten vorzüglich geeigneten Apparat auch zur Messung der Dampfspannungen von Flüssigkeitsgemischen nutzbar zu machen.

Bei den bisherigen Bestimmungen der Dampfspannungen von Flüssigkeitsgemischen wurde zur Ermittlung der Konzentration des Dampfes, der mit einem bestimmten Flüssigkeitsgemisch im Gleichgewicht ist, meist so verfahren, dass aus einer grössern Menge Flüssigkeitsgemisch, unter möglichster Konstanthaltung des Druckes durch Handregulierung, ein kleiner Teil abdestilliert wurde, dessen Konzentration alsdann durch Analyse festzustellen war[3])[4]). Wenngleich bei grosser Übung und Anwendung grosser Sorgfalt auch auf diesem Wege gute Resultate zu erzielen sind (Wrewsky gibt z. B. seine Fehler im Maximum auf ± 1 mm Quecksilber an), so schien uns doch eine Methode den Vorzug zu verdienen, die einerseits durch automatische

[1]) E. Beckmann u. O. Liesche, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 13 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 565 (1914).
[3]) v. Zawidzki, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 129 (1900).
[4]) Wrewsky, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 1 (1913).

Regulierung den Druck leicht auf $\pm$ 0·05 mm und die Temperatur auf 0·01° konstant zu halten erlaubte; andererseits wurde durch Anordnung des zum Auffangen des Destillates benutzten und mit einem Überlauf versehenen Gefässes im Siederaum selber erreicht, dass sich ein Gleichgewicht zwischen Destillat und ursprünglicher Flüssigkeit einstellte, nachdem man das Gemisch einige Zeit hatte sieden lassen. Dies war daran zu bemerken, dass sich die Temperatur des Dampfes nicht mehr änderte. Die Apparatur war im Prinzip die gleiche, die schon früher E. Beckmann und O. Liesche[1]) beim Sieden von Jodlösungen benutzt hatten. Eine Abänderung war nur insofern vorgenommen, als das Gefäss zur Aufnahme des Destillates räumlich etwas höher angeordnet war, als in der bei Beckmann und Liesche angegebenen Figur, nämlich etwa im obern Drittel des Siedegefässes, und ausserdem wurde das Flüssigkeitsgemisch durch Anheizen einer im Boden des Gefässes eingeschmolzenen Platinheizspirale auf elektrischem Wege zum Sieden gebracht. In das Siedegefäss hinein ragten zwei in Zehntelgrade geteilte Thermometer, von denen das eine die Temperatur der Dämpfe angab, das andere die Temperatur, auf der sich das Destillat befand. Es erwies sich, dass das flüssige Destillat stets eine hinreichend tiefere Temperatur besass, so dass ein teilweises Verdampfen und dadurch Fälschen der Resultate nicht zu befürchten war. Das Siedegefäss befand sich in einem doppelwandigen zylindrischen Kupferheizmantel, um es in seiner ganzen Ausdehnung auf der Versuchstemperatur halten zu können, eine Vorsichtsmassregel, die nicht ausser acht gelassen werden darf, will man wirklich zuverlässige Resultate erzielen. Die Form des Heizmantels ist aus dem in nebenstehender Fig. 1 gegebenen Längsschnitt erkennbar. Die Heizung geschah mittels eines Gasrundbrenners. Als Heizflüssigkeiten dienten bei den vorliegenden Versuchen Methylalkohol und bei der tiefsten Temperatur (28·15°) auch Äthyläther. Der Heizmantel war durch einen Rückflusskühler mit einem Druckregulator (Manostat) verbunden, der den Druck auf 0·1 mm und die Temperatur auf 0·01° einzustellen und konstant zu halten erlaubt. Das in 0·1° eingeteilte und mit einem von der Reichsanstalt ge-

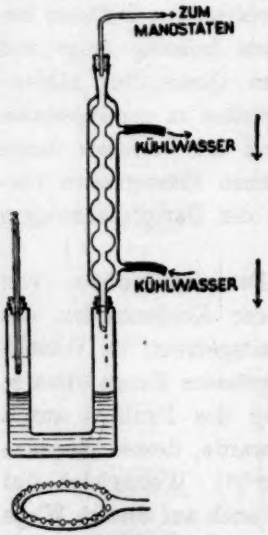


Fig. 1. Heizmantel im Längsschnitt. ($^1/_{10}$ wirkl. Grösse.)

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 551 (Fig. 8) (1907).

prüften verglichene Thermometer gestattete mittels Lupenablesung eine ziemlich genaue Schätzung der Hundertstelgrade und erlaubte, die Temperatur des Heizmantels genau auf die im Siedegefäss herrschende Versuchstemperatur einzustellen. Das Siedegefäss selber stand mit einem zweiten Druckregulator in Verbindung, mit Hilfe dessen in dem Versuchsgefäss selbst Temperatur und Druck genau konstant gehalten werden konnten.

Die Ausführung der Versuche wird im allgemeinen so gehandhabt, dass das Siedegefäss zunächst mit 100 ccm der einen reinen Komponente beschickt und alsdann bei der betreffenden Versuchstemperatur gesotten und der Dampfdruck bestimmt wurde. Dann wurden mittels einer Pipette je 10 ccm Flüssigkeit vom Boden des Siedegefässes und aus dem Gefäss, in dem das Destillat sich gesammelt hatte, entnommen, und 20 ccm der zweiten Komponente dafür in das Siedegefäss wieder hereingebracht, und die Versuche mit dem neuen Gemisch fortgesetzt. Während bei den reinen Flüssigkeiten sich die Versuchstemperatur durch die Druckregulierung ziemlich schnell einstellen liess, erforderte die Einstellung bei den Gemischen eine gewisse Zeit (etwa 10 bis 15 Minuten), da infolge des Abdestillierens zunächst die Konzentration des unten im Siedegefäss befindlichen Gemisches sich änderte. Aber auch hier liess sich die Einstellung, zwar nicht so schnell wie bei den reinen Stoffen, aber doch auch ohne besondere experimentelle Schwierigkeiten bewerkstelligen. Einige Gemische, so besonders das ohne Konzentrationsänderung destillierende Gemisch, wurden noch besonders durch besonderes Mischen ausserhalb des Siedegefässes hergestellt und dann untersucht. Die entnommenen Proben von Destillat und Rückstand wurden in gut verschlossenen Gefässen zur Analyse aufbewahrt.

Die Analyse der Flüssigkeitsgemische wurde auf optischem Wege ausgeführt; diese Methode erlaubt, recht genau zu analysieren. Man erreicht leicht eine Genauigkeit von 0·25 %, wenn man die Temperatur auf 0·1° konstant hält, was mit der letzten Konstruktion des Refraktometers von Pulfrich leicht auszuführen ist, indem man durch den Apparat Wasser von konstanter Temperatur laufen lässt. Die zu einer Analyse nötige Flüssigkeitsmenge beträgt kaum 1 ccm. Eine Fehlerquelle, auf die besonders zu achten ist, ist hierbei der Umstand, dass leicht während des Einstellens des „Pulfrich" eine Konzentrationsänderung infolge Abdestillierens einer Komponente eintritt. Hierdurch können Fehler von 1 % und mehr in der Konzentrationsbestimmung eintreten und in der Folge die Genauigkeit der Dampfdruckmessung durch den

Fehler in der Konzentrationsbestimmung illusorisch gemacht werden. Um diesen Fehler auf ein Minimum herabzudrücken, wurde so verfahren, dass zur Verringerung des Dampfdrucks das zu untersuchende Gemisch erst im geschlossenen Gefäss abgekühlt, dann schnell in den Pulfrich gebracht und sofort analysiert wurde. Die erste Einstellung wurde als die richtige angesehen, die Analyse aber zur Sicherheit immer mehrere Male mit neuen Proben wiederholt. Die erhaltenen Werte wurden verglichen mit solchen, die man nach Herstellung von einer Reihe von Probegemischen ermittelt hatte. Diese Werte sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt:

Tabelle 1.

Temperatur 13·8°.

Molekül-Prozente		Volum-Prozente		Am Refraktometer
Aceton	Chloroform	Aceton	Chloroform	abgelesener Winkel
0	100	0	100	46° 7′
21	79	20	80	49 2
42	58	40	60	51 59
62·2	37·8	60	40	54 59
81·5	18·5	80	20	53 1
100	0	100	0	61 3

Bei der Angabe der Konzentration in Volumprozenten ändert sich der abgelesene Winkel innerhalb der Fehlergrenzen (= 0·5′) linear mit der Konzentration.

Zur Herstellung der untersuchten Aceton-Chloroformgemische wurde reinstes Chloroform und reinstes „Aceton aus der Bisulfitverbindung“ von Kahlbaum verwendet. Die Dampfdruckbestimmungen wurden bei drei verschiedenen Temperaturen 55·10, 40·40 und 28·15° vorgenommen, die Druckablesung wurde auf $\pm$ 0·05 mm und die Temperaturablesung auf $\pm$ 0·05° ausgeführt.

In der Tabelle 2 sind die erhaltenen experimentellen Daten zusammengestellt, und zwar: 1. der direkt gemessene Gesamtdampfdruck, 2. die Partialdrucke der beiden Komponenten, berechnet mit Hilfe der aus dem Destillat ermittelten Konzentrationen der beiden Komponenten im Dampfraum unter Zugrundelegung des gemessenen Dampfdruckes. 3. Die Konzentrationen der beiden Komponenten im Dampfraum, angegeben in Molbrüchen. Die benutzten Molekulargewichte waren für Aceton = 58·06, für Chloroform = 119·5.

Die beigegebenen Kurvenbilder, Fig. 2—4, geben die Resultate graphisch wieder, und zwar bedeutet die ausgezogene Kurve den gemessenen

Tabelle 2.

Gesamtdampfdruck gemessen in Millimeter	Partialdruck Aceton Quecksilber	Partialdruck Chloroform von 18°	Konzentration in Molbrüchen Aceton a) des Flüssigkeitsgemisches	Konzentration in Molbrüchen Aceton b) des gesättigten Dampfes über dem Gemisch
55·10°.				
741·8	741·8	0·0	1·00	1·00
697·2	658·2	39·0	0·90	0·944
641·8	521·1	120·7	0·721	0·812
615·3	454·1	161·2	0·645	0·738
599·5	405·9	193·6	0·582	0·677
579·4	322·7	257·7	0·508	0·557
563·5	225·4	338·1	0·385	0·400
562·1	202·4	359·7	0·360	0·360
579·5	110·1	469·4	0·234	0·190
603·0	54·9	548·1	0·118	0·91
632·8	0·0	632·8	0·000	0·00
40·40°.				
425·0	425·0	0·0	1·00	1·00
391·0	357·0	34·0	0·826	0·913
373·0	312·2	60·8	0·736	0·837
348·4	239·0	109·4	0·600	0·686
324·5	154·1	170·4	0·442	0·475
319·6	115·1	204·5	0·360	0·360
343·0	37·7	305·3	0·148	0·110
358·7	16·9	323·5	0·67	0·43
371·8	0·0	371·8	0·0	0·00
28·15°.				
258·8	258·8	0·0	1·00	1·00
220·5	180·4	40·1	0·713	0·818
202·7	133·2	69·5	0·550	0·657
193·4	98·4	95·0	0·440	0·509
188·5	67·9	120·6	0·360	0·360
190·8	43·1	147·7	0·275	0·226
201·7	23·4	178·3	0·147	0·116
221·8	0·0	221·8	0·000	0·00

Gesamtdampfdruck, die punktierte Kurve gibt die Zusammensetzung des Dampfes, der bei der betreffenden Temperatur mit dem Flüssigkeitsgemisch im Gleichgewicht ist. Die Dampfspannungskurven zeigen ein Minimum, wie es schon v. Zawidzki für das gleiche System bei 35·17° gefunden hatte, und die vorliegenden Versuche erweisen, dass dieses bei einer Temperatur von 55·10° beim Molbruch 0·36 Aceton liegende Minimum sich mit sinkender Temperatur nicht verschiebt, son-

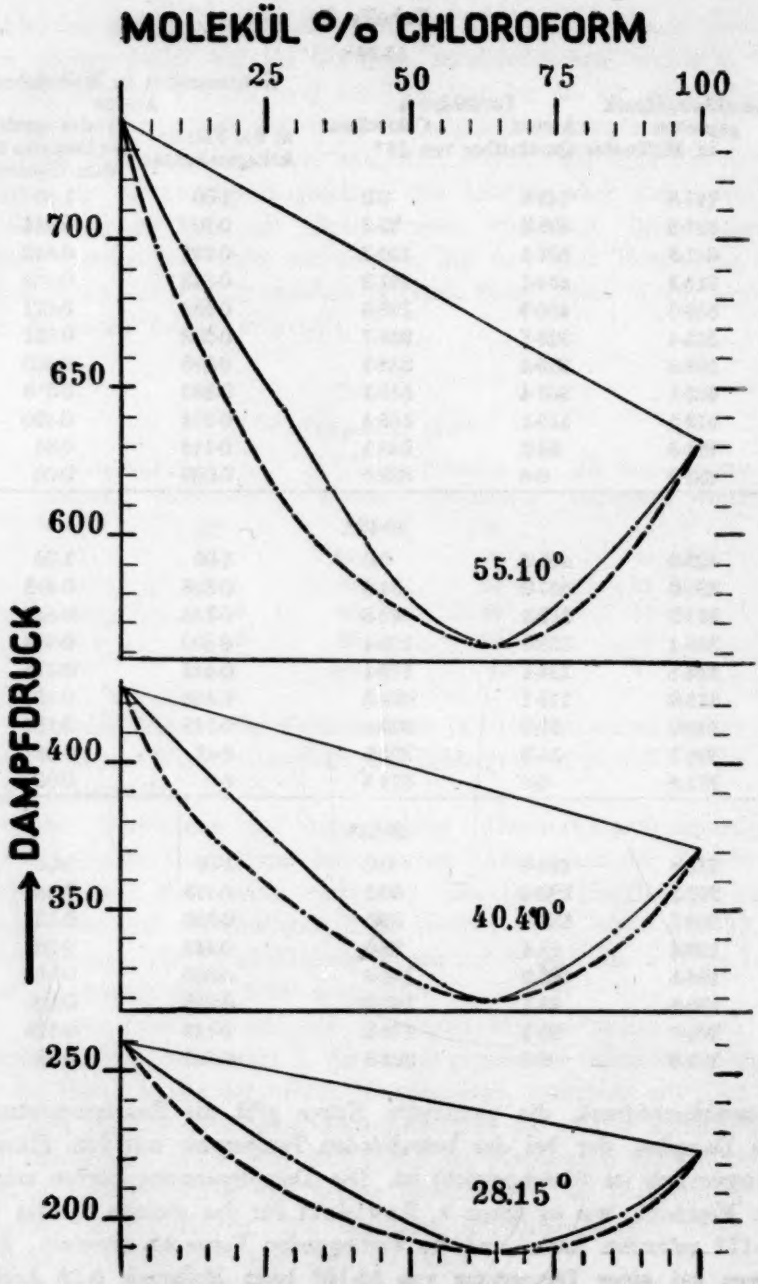


Fig. 2—4. Kurven zu den Dampfdruckbestimmungen von Aceton-Chloroform-mischungen bei verschiedenen Temperaturen.

dern auch bei der niedrigsten Versuchstemperatur von 28·15° noch beim Molbruch 0.36 Aceton liegt, dieselbe Konzentration, die auch v. Zawidzki für die Lage des Minimums bei 35·17° angegeben hat. Es würde jedoch zu Trugschlüssen führen, wollte man aus der Lage eines solchen Minimums oder auch eines Maximums auf die Zusammensetzung einer etwa auftretenden Verbindung schliessen, worauf auch schon früher hingewiesen wurde[1]). Die Lage eines solchen Punktes ist vielmehr abhängig von äusseren Umständen und verschiebt sich nicht selten mit Änderung von Druck und Temperatur und verschwindet sogar bisweilen bei solchen Änderungen, wie das z. B. bei den Viskositätskurven der Chloroform-Acetongemische[1]) zutrifft. Auch wird bei Stoffen, wo die zu untersuchenden Eigenschaften ganz oder fast gleich sind, bei einem geringen Abweichen der Eigenschaft von der Mischungsregel ein Minimum, bzw. Maximum auftreten, während dies bei grosser Verschiedenheit der Eigenschaften der reinen Komponenten auch bei stärkerem Abweichen von der Mischungsregel nicht der Fall zu sein braucht. Wesentlich für die Beurteilung der Verhältnisse ist dagegen der Punkt der maximalen Abweichung einer Eigenschaft von der Mischungsregel, die keineswegs, und auch im vorliegenden Fall nicht, mit der Konzentration eines auftretenden Maximums oder Minimums zusammenzufallen braucht.

Bei den Chloroform-Acetondampfdruckkurven liegt diese Abweichung bei Molbruch 0·40 Aceton und es ist vielleicht von Interesse, festzustellen, dass auch bei den Viskositätskurven die grösste Abweichung stets bei dieser Konzentration liegt[2]), obgleich das dort auftretende Maximum sich stark mit der Temperatur verschiebt und schliesslich ganz verschwindet.

Die Form der vorliegenden Dampfdruckkurven zeigt den typischen Verlauf der Dampfdruckkurven von binären Gemischen, bei denen die Komponenten miteinander eine Verbindung eingehen, deren Existenz im vorliegenden Falle auch bereits von Dolezalek[3]) bei Aufstellung seiner Theorie der konzentrierten Lösungen angenommen und später auch von Schulze[4]) in den gasförmigen Gemischen mit Hilfe von Dampfdichtebestimmungen experimentell nachgewiesen wurde.

Im folgenden sei eine Anwendung der Dolezalekschen Theorie gegeben, indem mit Hilfe der von ihm aufgestellten Formeln die Ge-

[1]) O. Faust, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 97 (1912).
[2]) O. Faust, loc. cit.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908).
[4]) Verh. d. d. physik. Ges. **15**, 490 (1913).

samt- und Partialdampfdrucke der Gemische unter Benutzung eines experimentell bestimmten Wertes durchgeführt werden sollen. Zur Berechnung der Konstanten des Massenwirkungsgesetzes, und mit Hilfe dieser, der als Molbruch ausgedrückten Konzentration x_{ac} der in den Gemischen vorhandenen Verbindung von Chloroform und Aceton, wurden die von Dolezalek und Schulze[1]) angegebenen Formeln verwendet In den folgenden Tabellen 3 ist eine Zusammenstellung der auf diese Weise erhaltenen Werte mit den durch graphische Interpolation aus den gemessenen Kurven erhaltenen Werten gegeben. Die Berechnung der Massenwirkungskonstanten K ist mit Hilfe der Dampfdrucke bei den Konzentrationen 0·3 Aceton ausgeführt. Die Werte der Konstanten betragen bei:

$$55{\cdot}10^{0}\ K = 1{\cdot}03,$$
$$40{\cdot}40^{0}\ K = 1{\cdot}33,$$
$$28{\cdot}15^{0}\ K = 1{\cdot}53.$$

Tabelle 3.

Dampfdrucke von Chloroform-Acetongemischen.

55·10°.

Molbruch Aceton	Partialdruck Aceton ber.	Partialdruck Chloroform ber.	Gesamtdruck des Gemisches ber.	gemessen	Abweichung in Prozenten
	in Millimetern Quecksilber von 18°				
0·1	40·66	566·4	607·06	607·4	0·05
0·2	90·43	493·9	584·33	585.5	0·2
0.3	150·9	416·8	567·7	567·7	—
0·4	223·1	337·8	560·9	564·4	0·62
0·5	305·9	261·0	566·9	579·8	2·2
0·6	396·0	190·3	586·3	602·8	2·7
0·7	488·5	128·7	617·2	630·8	2·2
0·8	579·0	77·14	656·14	662·8	1·0
0·9	663·9	34·68	698·58	699·8	0·18
		40·40°.			
0·1	20·53	332·50	353·03	352·0	0·29
0·2	46·51	289·00	335·51	333·6	0·63
0·3	79·36	242·23	321·59	321·6	—
0·4	120·05	193·93	313·98	321·3	1·96
0·5	168·21	147·16	315·37	331·7	4·92
0·6	221·70	105·03	326·73	348·5	6·24
0·7	276·87	69·42	346·29	356·4	2·83
0·8	330·38	40·69	371·07	386·0	3·86
0·9	380·06	17·96	398·02	406·0	1·96

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 48 (1913).

28·15°.

Molbruch Aceton	Partialdruck Aceton ber.	Partialdruck Chloroform ber.	Gesamtdruck des Gemisches ber.	Gesamtdruck des Gemisches gemessen	Abweichung in Prozenten
	in Millimetern Quecksilber von 18°				
0·1	11·61	198·26	209·87	207·2	1·27
0·2	26·56	172·04	198·60	196·1	1·25
0·3	45·85	143·58	189·43	189·4	—
0·4	70·31	114·11	184·42	190·2	3·03
0·5	99·90	85·62	185·52	198·3	6·44
0·6	133·14	60·26	193·40	207·9	6·97
0·7	167·53	39·29	206·82	219·0	5·61
0·8	200·74	22·76	223·50	231·4	3·41
0·9	291·34	9·95	241·29	244·8	1·43

In der letzten Kolumne der Tabelle sind die Abweichungen der errechneten und der gemessenen Dampfdruckwerte in Prozenten des Gesamtdampfdruckes aufgetragen. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen beiden, besonders bei der höchsten Temperatur, recht befriedigend, die Abweichungen übersteigen aber doch, besonders auch bei den tiefen Temperaturen die ziemlich grosse Genauigkeit der Messungen. Diese Erscheinung zeigt sich schon bei der Berechnung der von von Zawidzki bestimmten Dampfdruckisotherme der Aceton-Chloroformgemische bei 35·17° und wurde schon früher auf eine geringe Polymerisation des Acetons geschoben. Diese Polymerisation hat Bein[1]) in einer eingehenden Berechnung unter der Annahme des Auftretens von Doppelmolekülen berücksichtigt und gezeigt, dass alsdann die Berechnung einen ganz ausgezeichneten Anschluss an die experimentellen Ergebnisse ergibt.

Das Aceton, das vielfach als eine normale Flüssigkeit angesehen wurde, hat schon in einer ganzen Reihe von Untersuchungen sich als polymerisiert erwiesen, und zwar auf Grund verschiedenartiger Betrachtungsweisen. Es sei hier nur auf die Betrachtungen von Abegg[2]) hingewiesen, die in Übereinstimmung mit Ramsay und Shields[3]) ergeben, dass Aceton eine schwach associierte Flüssigkeit ist. Weiter ergibt sich unter Anwendung der Troutonschen Regel:

$$\frac{M.w}{T} = 20{\cdot}6,$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 257 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 209 (1894).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 470 (1893).

worin w die Verdampfungswärme bedeutet, die ebullioskopische Konstante K einer normalen Substanz zu:

$$K = 0{\cdot}0096\, M.T^{1}),$$

wo M das Molekulargewicht im Dampfraum, und T die absolute Siedetemperatur bedeutet. Die von Beckmann[2][3]) experimentell bestimmte Konstante beträgt nun 16·7 bis 17·2, während die Berechnung unter Zugrundelegung des normalen Molekulargewichts 58 für Aceton den Wert 18·32 ergibt. Auch dies deutet auf eine Association des Acetons hin, die des weitern auch Walden[4]) in einer Arbeit über den Zusammenhang der Kapillaritätskonstanten mit der latenten Verdampfungswärme der Lösungsmittel findet. Walden gibt den Associationsgrad des Acetons beim Siedepunkt zu 1·26, Traube[5]) sogar zu 1·53, Bingham[6]) findet aus Fluiditätsmessungen den Associationsgrad des Aceton zu 1·23 und auch die Betrachtungen von O. Faust[7]) über die Beziehungen zwischen Viskosität und Dampfdruck von Flüssigkeiten machen eine Association des Acetons sehr wahrscheinlich. Schliesslich haben wir selber unternommen, Gefrierpunktsbestimmungen von Aceton in Tetrachlorkohlenstoff und im Chloroform[8]) zu machen, und diese Untersuchungen haben einerseits die Association des Acetons und andererseits auch die Bildung einer Verbindung von Aceton mit Chloroform sicher erwiesen. Mithin brauchen wir nicht anzustehen, die Abweichung der berechneten Dampfdruckkurve der Aceton-Chloroformgemische von der gemessenen auf eine Association des Acetons zu schieben. Abweichungen liegen auch in dem hierzu notwendigen Sinne, indem die berechneten Werte auf der Acetonseite unter den experimentell bestimmten liegen, weil nämlich bei Zusatz von Chloroform die Association des Acetons infolge der Verdünnung abnimmt. Die wachsende Abweichung der berechneten Werte mit sinkender Temperatur erklärt sich durch die Zunahme des Associationsgrades. Aus der beistehenden Figur sind diese Verhältnisse deutlich abzulesen.

Die drei Kurvenbilder, Fig. 5—7, sind so gezeichnet, dass immer der jeweilige Dampfdruck des reinen Acetons als Einheit gewählt ist. Auf diese Weise erreicht man, dass die drei Kurven miteinander direkt mit Hilfe des

[1]) E. Beckmann u. O. Liesche, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 340 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 458 (1890).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 512 (1895).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 189 u. 267 (1909).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 265 (1897).
[6]) Amer. Chem. Journ. **43**, 306 (1910).
[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 113 (1912).
[8]) E. Beckmann u. O. Faust, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 247 (1914).

Augenmasses vergleichbar werden. In den Figuren geben die Kreuze, durch die die Kurven gelegt sind, die gemessenen Werte wieder, während die berechneten Werte durch kleine Kreise markiert sind. Man sieht, dass bei der höchsten Temperatur die Berechnung einen recht guten Anschluss an die Erfahrung gibt, sowohl was die Gesamtdampfdruckkurve, als auch was die Partialdampfdruckkurven anbetrifft. Bei der berechneten Kurve ist, wie schon erwähnt, die Association des Acetons nicht berücksichtigt, sondern nur die Bildung einer Additionsverbindung

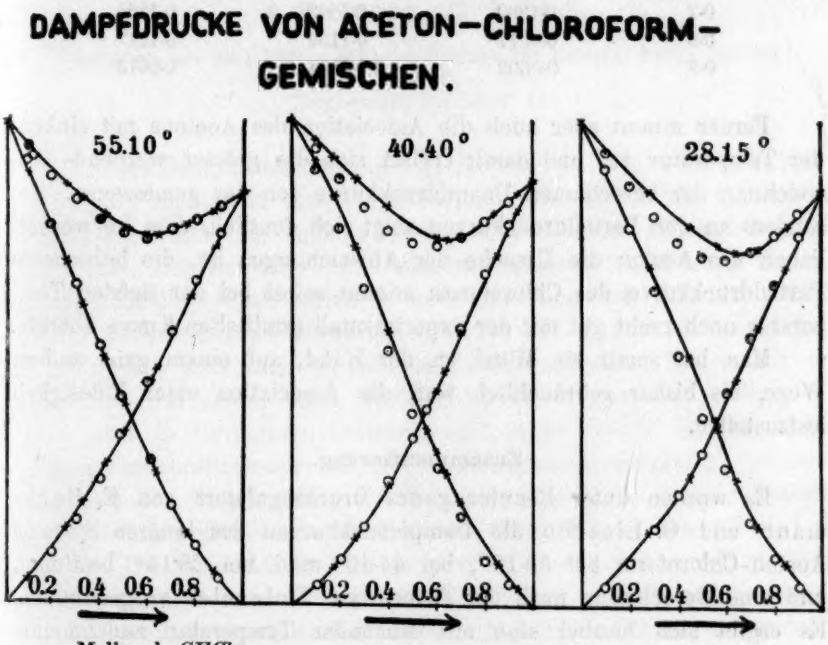


Fig. 5—7. Übersichtskurven.

ein Aceton plus ein Chloroform angenommen. Daher liegt bei der berechneten Kurve die grösste Abweichung von der Mischungsregel beim Molenbruch 0·5, aber trotzdem ist auch hier das Minimum nach der Chloroformseite verschoben, und fällt nicht etwa mit der Konzentration der angenommenen Verbindung zusammen. Mit sinkender Temperatur nimmt die Konzentration der Verbindung, deren Bildung unter Wärmeentwicklung vor sich geht, zu und infolgedessen auch die Abweichung von der Mischungsregel, wie aus den Kurven leicht zu ersehen ist. Die folgende Tabelle 4 gibt die Konzentration der Verbindung bei den drei verschiedenen Temperaturen in Molbrüchen an, wie die Berechnung sich ergeben hat.

Tabelle 4.

Konzentration der Verbindung Aceton-Chloroform.

Molbruch Aceton	55·10°	44·40°	28·15°
0·1	0·0502	0·0574	0·0613
0·2	0·0977	0·1132	0·1217
0·3	0·1380	0·1618	0·1755
0·4	0·1655	0·1959	0·2139
0·5	0·1752	0·2084	0·2280
0·6	0·1655	0·1959	0·2139
0·7	0·1380	0·1618	0·1755
0·8	0·0977	0·1132	0·1217
0·9	0·0502	0·0574	0·0613

Ferner nimmt aber auch die Association des Acetons mit sinkender Temperatur zu, und damit erklärt sich die grösser werdende Abweichung der berechneten Dampfdruckkurve von der gemessenen. Besonders an den Partialdruckkurven zeigt sich deutlich, dass im wesentlichen das Aceton die Ursache der Abweichungen ist, die berechnete Partialdruckkurve des Chloroforms stimmt selbst bei der tiefsten Temperatur noch recht gut mit der experimentell ermittelten Kurve überein.

Man hat somit ein Mittel an der Hand, auf einem ganz andern Wege, als bisher gebräuchlich war, die Association einer Flüssigkeit festzustellen.

Zusammenfassung.

Es wurden unter Benutzung des Druckregulators von E. Beckmann und O. Liesche die Dampfdruckkurven des binären Systems Aceton-Chloroform bei 55·10°, bei 44·40° und bei 28·15° bestimmt, und eine Berechnung nach der Theorie von Dolezalek vorgenommen. Es ergibt sich hierbei eine mit sinkender Temperatur zunehmende Association des Aceton, die auch auf anderem Wege festgestellt ist.

Der Druckregulator (Manostat) in Verbindung mit einer besondern Form eines Siedegefässes erwies sich als besonders geeignet zur genauen Dampfdruckmessung binärer Flüssigkeitsgemische.

Molekulargewichtsbestimmungen von Aceton in gefrierendem Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform

Von

E. Beckmann und O. Faust.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 18. 7. 14.)

Aus den Dampfdruckmessungen an den Aceton-Chloroformgemischen[1]) schien mit Sicherheit hervorzugehen, dass das Aceton nicht normales Molekulargewicht hat, sondern unter die associierten Flüssigkeiten zu rechnen ist. Obgleich eine Reihe anderer Eigenschaften ebenfalls zu dem gleichen Schluss führt, schien es doch wünschenswert, diese Association einmal einwandfrei nachzuweisen. Da aus den Dampfdruckmessungen zu schliessen war, dass die Association mit sinkender Temperatur zunimmt, so war anzunehmen, dass sie bei hinreichend tiefen Temperaturen auch in verdünnten Lösungen sich zeigen würde, die eine Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung zulassen. Im Laufe der Untersuchung wurden noch eine Reihe anderer Bestimmungen unternommen, die im folgenden mitgeteilt werden sollen.

Als Lösungsmittel für Aceton wurde Tetrachlorkohlenstoff gewählt, das bei einem Schmelzpunkt von —24, 7° auch deshalb sehr geeignet erschien, weil es einerseits dem Chloroform sehr ähnlich ist, andererseits aber, aus den Siedepunktskurven von J. K. Haywood[2]) zu schliessen, mit diesem nicht die Eigenschaft gemeinsam hat, eine Verbindung mit Aceton einzugehen, was das Vorhandensein einer Association bei Ermittlung des Molekulargewichts aus der Gefrierpunktserniedrigung in verdünnter Lösung hätte verdecken können.

Verwendet wurde reinster Kahlbaumscher Tetrachlorkohlenstoff, der über geschmolzenem Chlorcalcium destilliert war. Er hatte in sehr guter Übereinstimmung mit frühern Untersuchungen den Schmelzpunkt —24·7°. Bei den in Frage kommenden Temperaturen bis —30° konnte gut mit einem Beckmannschen Queksilberthermometer gearbeitet werden. Die

[1]) E. Beckmann und O. Faust, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 235 (1914).
[2]) J. K. Haywood, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 629 (1901).

Gefrierpunktskonstante ist von P. Waentig[1]) zu 300, von Beckmann und Waentig[2]) zu 298·1 bestimmt. Das benutzte Aceton, reinstes Kahlbaumsches aus der Bisulfitverbindung, wurde zum Trocknen über geglühtem Natriumsulfat destilliert.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Lösungsmittel g	Aceton g	Gefrierpunktserniedrigung	K	Molekulargew. ($K = 299$)
50·00	0·395	3·353	246·42	70·4
50·00	0·790	6·348	233·27	74·4
50·00	1·185	8·780	215·09	80·7
50·00	1·501	10·623	205·45	84·5

Die Wiederholung der beiden ersten Versuche ergab das Molekulargewicht 70·5 und 75·2.

Es ergibt sich also, dass bei diesen tiefen Temperaturen (die tiefste ist —35·3°) das Aceton selbst in so verdünnten Lösungen, wie sie hier in Betracht kommen, schon einen nicht unerheblichen Associationsgrad besitzt. Berechnet man unter Zugrundelegung des normalen Molekulargewichts 58·06 für Aceton die Gefrierpunktskonstante des Tetrachlorkohlenstoffs, so ergeben sich die in der Tabelle unter K angegebenen Werte, die bei Extrapolation auf unendliche Verdünnung sich sehr gut dem oben angegebenen Werte von 298 bis 300 anschliessen. Das Aceton ist bei unendlicher Verdünnung also monomolekular.

Nach diesem Ergebnis lag es nahe, einmal bei dem tieferen Schmelzpunkt des Chloroforms (— 62°) zu untersuchen, ob sich vielleicht hier, trotz der Verbindungsbildung eine Association des Acetons erkennen lassen würde.

Versuche in Chloroform.

Die Temperaturmessung bei diesen Versuchen wurde mit Hilfe eines Platinwiderstandsthermometers ausgeführt, genau in der gleichen Weise, wie es von E. Beckmann und O. Liesche[3]) beschrieben ist. Die dort beschriebene Widerstandsmessung beruht auf dem Prinzip der Wheatstoneschen Brücke, jedoch ist dem eigentlichen Messwiderstand ein zweiter parallel geschaltet. Der eigentliche Messwiderstand wird $^1/_2$ bis 1 Ohm grösser eingestellt und dieser zu grosse Widerstand durch Parallelschaltung des zweiten regulierbaren Widerstandes kompensiert. Diese bewährte Methode der Widerstandsmessung erlaubt die Genauigkeit unschwer auf 5×10^{-4} Prozent zu treiben und gestattet leicht eine ge-

[1]) P. Waentig, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 547 (1910).

[2]) E. Beckmann und P. Waentig, Zeitschr. f. anorg. Chemie **67**, 31 (1910).

[3]) E. Beckmann und O. Liesche, Zeitschr. f. anorg. Chemie **85**, 35 (1914).

naue Temperatureinstellung auf 0·001 Grad. Man vermag auch nach einiger Übung leicht dem Sinken der Temperatur zu folgen, die Unterkühlung und darauffolgende Umkehr zu beobachten und den höchsten Punkt, auf den die Temperatur alsdann zurückkehrt, zu bestimmen. Während bei der kleinen Schmelzwärme des Tetrachlorkohlenstoffs (4·17 cal. berechnet) die Temperatur nach der Unterkühlung nur einen Moment auf die Gefriertemperatur der Lösung anstieg, blieb sie beim Chloroform minutenlang auf diesem Punkt stehen, und es war somit eine recht genaue Temperaturbestimmung ermöglicht.

Als Kühlmittel diente, wie beim Tetrachlorkohlenstoff, ein Gemisch von Äther und fester Kohlensäure, das sehr bequem zu handhaben ist. Es wurde immer eine grössere Menge fester Kohlensäure bereitet, die, in einem versilberten Dewargefäss zum Transport von flüssiger Luft aufbewahrt, sich den ganzen Tag über hielt.

Chloroform und Äthyläther.

Zur Ermittlung der Gefrierpunktskonstanten wurden zunächst Versuche mit Äthyläther gemacht, der über Natrium destilliert war. Äthyläther ist immer als eine Flüssigkeit mit normalem Molekulargewicht angesehen worden und schien daher für diese Versuche besonders geeignet. Zur Verwendung gelangte zuerst Chloroform „Anschütz", das jedoch gegenüber frühern Bestimmungen einen um 3° zu niedrigen Schmelzpunkt, nämlich — 65·0°, aufwies und ausserdem sehr zu erheblicher Unterkühlung neigte. Darauf wurde reinstes Kahlbaumsches Chloroform, im Vakuum über Ätzkali „Merck" destilliert, verwendet. Ein Liter Chloroform wurde in einem Fraktionierkolben über reichlich Ätzkali gebracht, ein Teil vorher abdestilliert und dann die zum Versuch benutzte Menge direkt in das Gefriergefäss destilliert. Dieses Chloroform erwies sich als vollkommen wasserfrei und zeigte an verschiedenen Tagen, frisch hergestellt, auf 0·001° genau denselben Schmelzpunkt von — 63·20°. Die Versuchsresultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben, unter K die daraus berechnete Gefrierpunktskonstante.

Chloroform g	Äther g	Gefrierpunkts-erniedrigung	K
42·6	0·362	0·606°	52·8
42·6	0·724	1·265	55·1
42·6	1·086	1·999	58·1
42·6	1·448	2·771	60·4

Während bei den Versuchen mit Tetrachlorkohlenstoff die Konstante mit der Konzentration fällt, deutet hier das Wachsen der Kon-

stante auf eine Addition von Lösungsmittel hin. Die Werte liegen auf einer glatten Kurve und ergeben bei Extrapolation auf die Konzentration 0 den Wert:

$$K = 49{\cdot}0.$$

Toluol in Chloroform.

Weiter wurden Versuche mit über Natrium destilliertem Toluol gemacht, das sich schon vielfach als normale Substanz und geeignet zur Konstantenbestimmung erwiesen hat. Die Dichte des Toluols bei 22·0° wurde zu 0·8626 bestimmt.

Die Resultate befinden sich in der folgenden Tabelle:

Chloroform g	Toluol g	Gefrierpunktserniedrigung	K
42·10	0·4313	0·543°	48·8
42·10	1·2939	1·723	51·6
42·10	1·7262	2·130	47·8
		Mittel:	49·4

in guter Übereinstimmung mit der vorhergehenden Bestimmung.

Aceton in Chloroform.

Von diesen Untersuchungen wurden zwei Versuchsreihen gemacht, die im folgenden wiedergegeben sind. Unter M findet sich für das Aceton berechnete Molekulargewicht unter Benutzung der Konstanten $K = 49{\cdot}0$.

Erste Versuchsreihe.

Chloroform g	Aceton g	Gefrierpunktserniedrigung	M
53·50	0·395	0·679°	53·3
53·50	0·790	1·372	52·7
53·50	1·580	2·688	53·8

Zweite Versuchsreihe.

Chloroform g	Aceton g	Gefrierpunktserniedrigung	M
51·05	0·395	0·724°	52·4
51·05	1·975	3·608	52·5

Das im Mittel nicht über 53 hinausgehende Molekulargewicht deutet darauf hin, dass auch bei diesen tiefen Temperaturen noch die Bildung der Verbindung von Aceton mit Chloroform stattfindet, die auch bei 150° höhern Temperaturen aus Dampfdichtemessungen sich ergab und

bei zwischenliegenden Temperaturen aus Dampfdruck- und Viskositätsbestimmungen.

Beim Hinzutropfen des Acetons zum Chloroform war beobachtet worden, dass die Temperatur des Gemisches vom Schmelzpunkt des Chloroform um höchstens 3°, also auf etwa — 60° anstieg. Trotzdem tritt die Bildung einer Verbindung auch bei dieser tiefen Temperatur noch ein, was auch daraus hervorgeht, dass nach einem Erwärmen des Gemisches auf + 40°, bei welcher Temperatur die Verbindung sicher entsteht, eine Änderung des Gefrierpunktes sich nicht zeigte.

Mithin haben sich mit Hilfe dieser Gefrierpunktsbestimmungen vollauf die Resultate bestätigen lassen, die auf ganz anderem Wege durch Dampfdruckmessungen gefunden sind, und die letztern Resultate finden dadurch eine gute Stütze.

Zusammenfassung.

Es wurde das Molekulargewicht von Aceton in gefrierendem Tetrachlorkohlenstoff bis zu einer Konzentration von 3 Gewichtsprozenten Aceton bestimmt. Während die Extrapolation auf die Konzentration Null für Aceton normales Molekulargewicht ergibt, zeigt sich mit zunehmender Acetonkonzentration eine zunehmende Association des Acetons, die auch auf anderem Wege früher festgestellt ist.

Weiter wurde die Gefrierpunktskonstante des Chloroforms durch Bestimmungen mit Äthyläther und Toluol neu bestimmt und ergab übereinstimmend bei beiden Stoffen den Wert 49·0.

Die darauf vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung von Aceton in gefrierendem Chloroform ergab, dass auch bei der tiefen Temperatur von — 65° die Bildung der Verbindung zwischen Aceton und Chloroform sofort beim Mischen der beiden Komponenten vor sich geht.

Nochmals die Frage des unbeständigen Eises.

Von

P. W. Bridgman[1]).

(Eingegangen am 14. 11. 14.)

In einer unlängst erschienenen Nummer dieser Zeitschrift[2]) hat Professor G. Tammann auf eine Abhandlung von mir[3]) geantwortet, in welcher ich mehrere Betrachtungen angestellt habe, die die Gültigkeit seines experimentellen Beweises für das Bestehen unbeständiger Eisvarietäten, ähnlich dem Eis I und III, sehr zweifelhaft machen. Professor Tammann hat nur wenige Zeilen seiner Erwiderung der Betrachtung der von mir erhobenen Einwände gewidmet und ist überhaupt nicht auf Einzelheiten eingegangen. Daher ist den Einwänden, die ich in meiner frühern Abhandlung gemacht habe, nichts hinzuzufügen. Der Zweck dieser Notiz ist die Beseitigung einer falschen Vorstellung, die ein zufälliger Leser von Professor Tammanns Erwiderung leicht gewinnen könnte. Professor Tammann hat versucht, zu zeigen, dass meine eigenen Daten die Existenz einer zweiten unbeständigen Eisvarietät beweisen, und hat hierzu meine Punkte in einem Diagramm aufgetragen. Diese Punkte zeigen Neigung, in zwei Gruppen zu zerfallen, indem ungefähr ein Viertel davon bei niedrigern Drucken liegen als die andern. Diese niedrig liegenden Punkte stellt Professor Tammann als Beweis dafür hin, dass auch ich eine unbeständige Eisvarietät gefunden hätte. Leider hat Professor Tammann bei dieser Behauptung offenbar meine ausdrückliche Angabe[4]) übersehen, dass einige meiner Punkte nicht so genau waren wie die andern, da das Manometer nicht genügend „gealtert“ war. Der Beweis auf Grund dieser Punkte kann daher nicht anerkannt werden, wenn es sich, wie hier, um kleine

[1]) Übersetzung von W. Neumann.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 57 (1914).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 513 (1914).
[4]) Proc. Amer. Acad. **47**, 481 (1912).

Druckdifferenzen handelt. Nun sind die in Professor Tammanns Figur niedrig liegenden Punkte gerade diejenigen, die ich vor dem Beginn der jetzigen Erörterung selbst als ungenau bezeichnet habe. Es ist einleuchtend, dass Professor Tammanns Gebrauch meiner Daten für seinen Zweck nicht zu rechtfertigen ist. Es muss als bedeutungsvoll auffallen, dass in diesem Falle ein Beweis, der anscheinend zugunsten eines unbeständigen Eises spricht, sich bei genauerer Betrachtung als auf einem experimentellen Fehler beruhend erweist, und dass meine Behauptungen hinsichtlich der Natur des Tammannschen Beweismaterials gerade hierauf abzielten.

Cambridge, Mass., Harvard University, The Jefferson Physical Laboratory.

Bücherschau.

Photo-Electricity, the Liberation of Electrons by Ligth with Chapters on Fluorescence and Phosphorescence, and photochemical Actions and Photography by H. Stanley Allen. VII + 221 Seiten. London, Longmans, Green & Co. 1913. Price 4/6 net.

Der Inhalt des vorliegenden Buches ist folgendermassen geordnet: Nach einer Einleitung werden die ältern Arbeiten geschildert, worauf die moderne Sachlage in Abschnitten dargestellt wird: Emission negativer Elektronen im Vakuum, die Geschwindigkeit der Elektronen, der photoelektrische Strom in Gasen bei verschiedenen Drucken, photoelektrische Substanzen, feste, flüssige, gas- und dampfförmige Stoffe, der Einfluss der Temperatur auf die photoelektrische Entladung, der Einfluss der Natur des Lichtes auf photoelektrische Entladung, Theorien der photoelektrischen Wirkungen, photoelektrische Ermüdung, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, photochemische Wirkungen und Photographie.

Wie man sieht, handelt es sich um das höchst wichtige und moderne Gebiet, wo die gegenwärtige Elektronenlehre in spezielle chemische Vorgänge eingreift, und ein neues Kapitel physikalischer Chemie sich entwickelt, das von der bisherigen in vielen Beziehungen grundverschieden ist. Überlegt man weiter, dass die ermittelten und noch zu ermittelnden Tatsachen die Grundlage für eine wissenschaftliche Erfassung der Photochemie liefern werden, so gewinnt man einen Einblick in die ganz ungewöhnliche Bedeutung der behandelten Probleme. Denn auf photochemischen Vorgängen beruht nicht nur die fundamentale Energiespeicherung aus den Sonnenstrahlen durch die grünen Pflanzen, sondern es wird künftig auch voraussichtlich auf photochemischen Vorgängen jene ausgiebigere und energischere Ausnutzung der Sonnenstrahlung beruhen, welche die zukünftige technische Entwicklung des Menschengeschlechtes charakterisieren wird. Denn die Pflanzen sind, wie man es sich noch immer nicht häufig genug ins Bewusstsein ruft, ausserordentlich unvollkommene Energieakkumulatoren, da sie niemals mehr als 1% der zugestrahlten Energie in die chemische Dauerform überzuführen vermögen. Überlegt man, dass die Sonnenstrahlung einer Temperatur von rund 8000° entspricht, so erkennt man, dass der theoretische Transformationswert dieser Energieform der Einheit sehr nahe kommen muss, und dass somit die gegenwärtig auf der Erdoberfläche realisierte Ausnutzung der Sonnenstrahlung sich in einem Zustande befindet, welche mit der Bezeichnung primitiv noch viel zu günstig charakterisiert ist. Auch die in neuerer Zeit aufgenommenen Versuche, die Sonnenstrahlen als Wärmequellen zum Betrieb von Dampf- oder andern Wärmemaschinen zu benutzen, stellen einen zwar naheliegenden, aber ungefähr den allerungünstigsten und deshalb auf die Dauer hoffnungslosesten Weg dar, das grosse Problem der Energieversorgung der Erde durch die Sonne in ausgiebigerer Form zu lösen. Denn da man bei der Transformation der Strahlung in Wärme bestenfalls einige hundert Grade Arbeitstemperatur erreichen kann, so verzichtet man durch die Wahl dieses Weges auf den allergrössten Wert, welchen die strahlende Energie besitzt, ihren hohen Nutzungskoeffizienten. Demgemäss wäre,

wie der Berichterstatter schon an anderer Stelle wiederholt ausgeführt hat, die Verwertung der Sonnenstrahlung auf photoelektrischem Wege bei weitem der rationellste Weg zu einer technischen Kulturentwicklung, die uns zunehmend von der Pflanze unabhängig macht und dadurch für eine unabsehbare Vermehrung des Menschengeschlechtes auf der Erdoberfläche die Möglichkeiten schafft. Den Grundbass zu dieser Zukunftsmusik hat aber die wissenschaftliche Photochemie anzugeben, die sich aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem Studium der Photoelektrizität entwickeln wird.

Sichert schon dieser Umstand dem vorliegenden Werke ein besonderes Interesse, so wird dieses noch dadurch gesteigert, dass wir es hier mit einer wissenschaftlich einwandfreien und vielfach wertvollen Darstellung des Gegenstandes zu tun haben, welche sicherlich das ihrige dazu beitragen wird, die Arbeitsmittel zur Erreichung jener hohen Ziele zu verbessern und zu vermannigfaltigen.

W. O.

Carbide und Silicide von O. Hönigschmid, Monographien über angewandte Elektrochemie Band XLV. VIII + 263 Seiten, Halle a. S., Wilh. Knapp, 1914; Preis M. 13.60.

Die literarische Technik der Monographie ist gegenwärtig so ausgebildet und verbreitet, dass es Werke kaum gibt, welche nach dieser Richtung auffallend unzulänglich sind. Dies bedingt denn auch, dass die auf solcher gemeinsamer Basis entstehenden einzelnen Arbeiten voneinander wenig verschieden erscheinen, und die Individualität des Autors sich nur noch durch seinen mehr oder weniger flüssigen Stil und die allerdings noch ziemlich weit abgestufte Fähigkeit kennzeichnet, das Zusammengehörige auch im Zusammenhang darzustellen. In dieser Beziehung steht das vorliegende Werk etwa auf dem Standpunkt der ältern Handbücher, die ihren Schwerpunkt in eine sorgfältige und möglichst vollständige Zusammenstellung des Tatsachenmaterials nach einer bestimmten, ein für allemal festgelegten Ordnung verlegten, ohne dass Bemühungen erkennbar wurden, dieses Tatsachenmaterial dann durch eigene gedankliche Bearbeitung zur Hergabe weiterer Verallgemeinerungen und Gesetzmässigkeiten zu verwerten. *W. O.*

Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften von S. Smiles, aus dem Englischen übersetzt von P. Krassa, bearbeitet und herausgegeben von O. Herzog; XII + 676 Seiten, Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff 1914; Preis geh. M. 20.—, geb. M. 21.50.

Inhalt und Charakter dieses Werkes sind gelegentlich der englischen Originalausgabe bereits an dieser Stelle beschrieben worden. Es genügt daher, anzugeben, dass die vorliegende deutsche Ausgabe um die von F. Kaufler verfassten Kapitel: Bildungs- und Verbrennungswärme, optisches Drehvermögen, elektrische Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante, magnetische Suszeptibilität und das von R. Leiser verfasste: Elektrische und magnetische Doppelbrechung, vermehrt worden ist. Dadurch ist der Wert des Buches entsprechend gesteigert worden. *W. O.*

Am 28. November 1914 verschied im 91. Lebensjahre

WILHELM HITTORF.

Mit ihm ist der letzte jener grossen Forscher dahingegangen, denen wir die Grundlagen der modernen Elektrochemie verdanken. Wanderung der Ionen und Kathodenstrahlen heissen die von ihm gelegten Fundamente, auf denen der Bau ihrer beiden Flügel ruht.

Über die metastabile Fortsetzung der Schmelzlinien und Mischkristallinien und über den Zusammenhang der Erscheinungen Monotropie und Enantiotropie.

Von

A. Smits.

(Mit 20 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 7. 14.)

1. Die möglichen ζ, x-Linien für die Mischkristalle und die dabei anschliessenden T, x-Figuren.

Für den Fall, dass ein unäres System aus zwei Pseudokomponenten besteht, habe ich den Zusammenhang zwischen den unären und pseudobinären Systemen abgeleitet mittels des Gleichgewichtsprinzips von Gibbs, das aussagt, dass ein System bei Konstanz von Temperatur und Druck einen derartigen Zustand aufsucht, in welchem das thermodynamische Potential (ζ-Funktion) ein Minimum ist[1]) (siehe Fig. 1).

Dabei ist angenommen worden, dass, wenn Phasenallotropie[2]) im festen Zustand auftritt, die ζx-Linie eine Gestalt hat, wie in Fig. 1 angegeben ist. Die Linie enthält also die Voraussetzung, dass zwischen den zwei Mischkristallreihen, welche von der α- und β-Seite ausgehen und im allgemeinen verschiedenen Kristallformen entsprechen, im labilen Gebiet Kontinuität besteht.

Weil Herbette[3]) auf experimentellem Wege bewiesen hat, dass bei Kalium- und Thalliumtartrat ein kontinuierlicher Übergang zwischen Mischkristallen verschiedener Kristallform, monoklin → rhombisch selbst im stabilen Gebiet existiert, wird zugegeben werden müssen, dass die in Fig. 1 angegebene Kontinuität im labilen Gebiete, besonders bei Mischkristallen, deren Kristallsysteme einander sehr verwandt sind, zu den Möglichkeiten gehört.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 421 (1911).

[2]) Das Auftreten eines Stoffs in zwei oder mehr gleichartigen Phasen will ich mit dem Worte Phasenallotropie angeben, und das Auftreten eines Stoffs in verschiedenen Molekelarten mit dem Worte Molekularallotropie. Nach der Theorie der Allotropie findet dann Phasenallotropie ihren Grund in Molekularallotropie.

[3]) Compt. rend. **140**, (1905).

An der andern Seite muss aber darauf hingewiesen werden, dass, wie ich schon betonte, es sehr wahrscheinlich ist, dass in vielen Fällen die hier angenommene Kontinuität nicht besteht, und die zwei Hälften der ζx-Linien, welche Mischkristallinien verschiedener Kristallform entsprechen, nicht miteinander zusammen hängen. Man könnte sich vor-

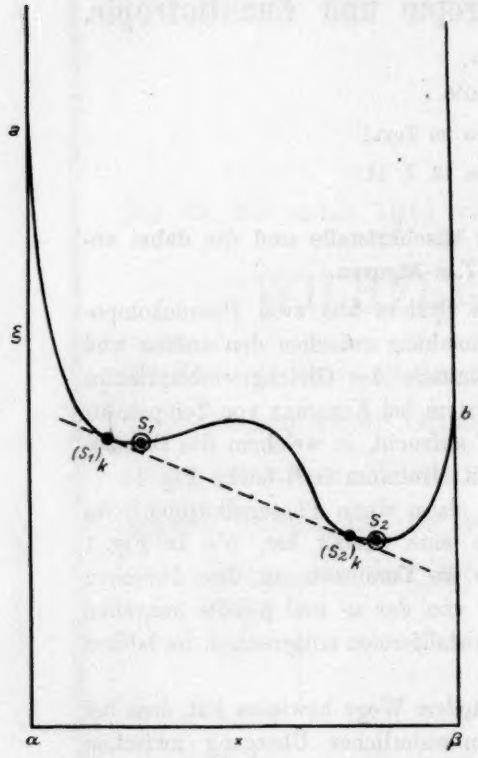


Fig. 1.

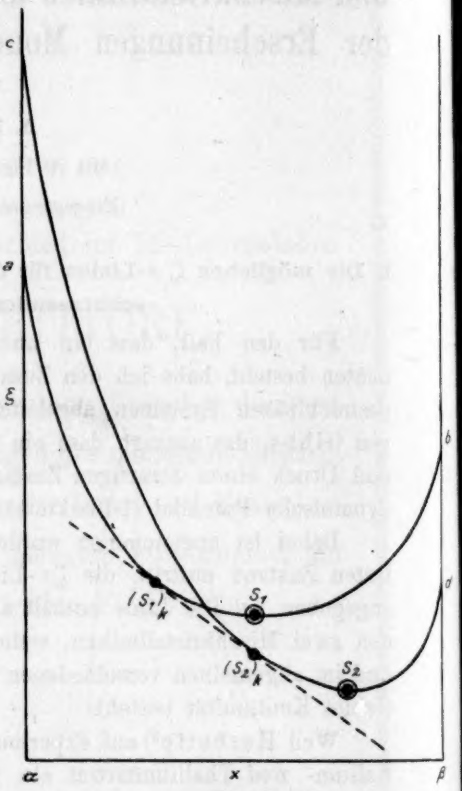


Fig. 2.

stellen, dass in diesem Fall zwei ζx-Linien auftreten, welche kontinuierlich von der einen Achse nach der andern gehen, wie Fig. 2 zeigt.

Die ζx-Linie cd würde sich dann auf die erste Art Mischkristalle beziehen, und ab auf die der zweiten Art. Die ζx-Linie cd gibt dann die ζ-Werte verschiedener Mischkristalle, in welchen die Pseudokomponente α von β gezwungen worden ist, in der Kristallform von β zu kristallisieren, während die Linie ab sich auf die Mischkristalle bezieht, in welchen β durch α gezwungen worden ist in der Kristallform von α zu kristallisieren.

Diese Zustände würden unbedingt realisierbar sein, wenn die Pseudo-

komponenten die Erscheinung der Isodimorphie zeigten, aber dann würde man annehmen müssen, dass die Pseudokomponenten in verschiedenen Kristallformen auftreten können, lediglich auf Grund verschiedener Orientierungen einer selben Molekelart im Raumgitter. Ohne Zweifel lässt sich dieser Fall denken, aber wahrscheinlich ist er nicht. Wir können doch kaum annehmen, dass, wenn die Pseudokomponenten im festen stabilen Zustand nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, immer die Erscheinung der Isodimorphie auftritt. Ausserdem ist es meiner Einsicht nach in hohem Masse wahrscheinlich, dass, wie die Theorie der Allotropie betont, ein Unterschied in der Zusammensetzung die Ursache des Unterschiedes in der Kristallform ist. Es fragt sich daher, ob eine andere Auffassungsweise möglich ist, welche sich mit der Theorie der Allotropie vereinigen lässt.

Es leuchtet ein, dass die Stabilität des Raumgitters der Komponente α um so kleiner wird, je mehr von der Pseudokomponente β

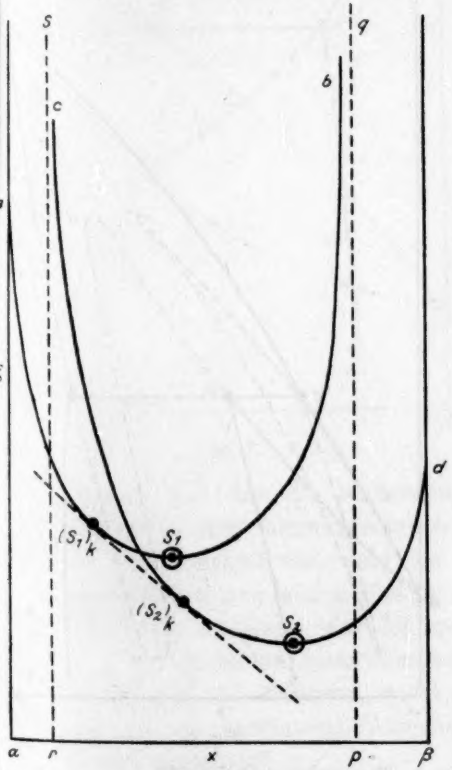


Fig. 3.

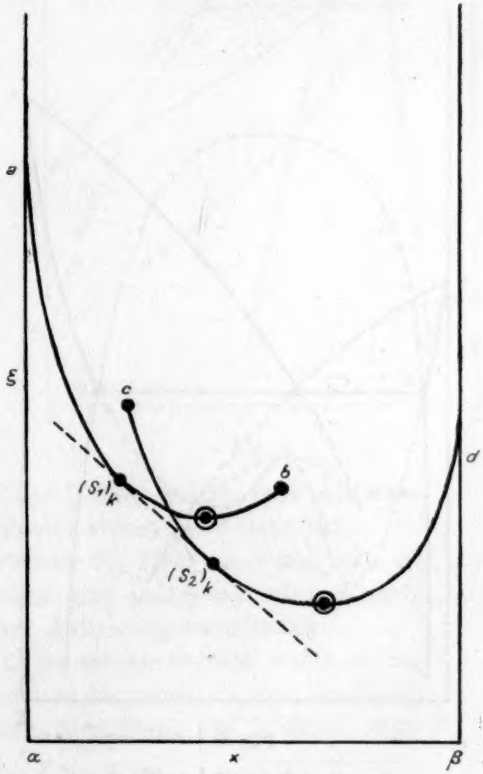


Fig. 4.

aufgenommen worden ist, und so wird es möglich sein, dass bei einer bestimmten Zusammensetzung das Raumgitter so instabil geworden ist, dass es sich nicht mehr halten kann.

Von grosser Wichtigkeit ist es hierbei, zu untersuchen, auf welcher Weise dieser Umstand in der ζx-Figur zum Ausdruck gebracht werden kann.

Es bestehen zwei Möglichkeiten. Es ist nämlich möglich, dass, wie Fig. 3 angibt, die von der α-Achse ausgehende ζx-Linie ab, statt nach der andern Achse zu gehen, sich der Linie pq asymptotisch nähert, welches aussagt, dass ein Mischkristall von der Zusammensetzung p unmöglich ist, weil dieser Mischkristall einen unendlich hohen ζ-Wert erfordern würde.

Auf gleiche Weise würde dann die ζx-Linie dc asymptotisch an rs enden. — Der Ausdruck:

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{p,\,T} = MRT \log \frac{x}{1-x} + \int_{v}^{\infty} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{v,\,T} dv \,^{1})$$

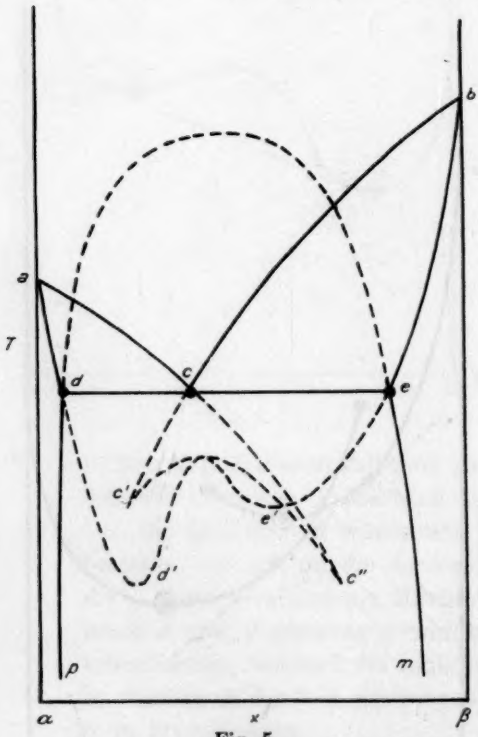


Fig. 5.

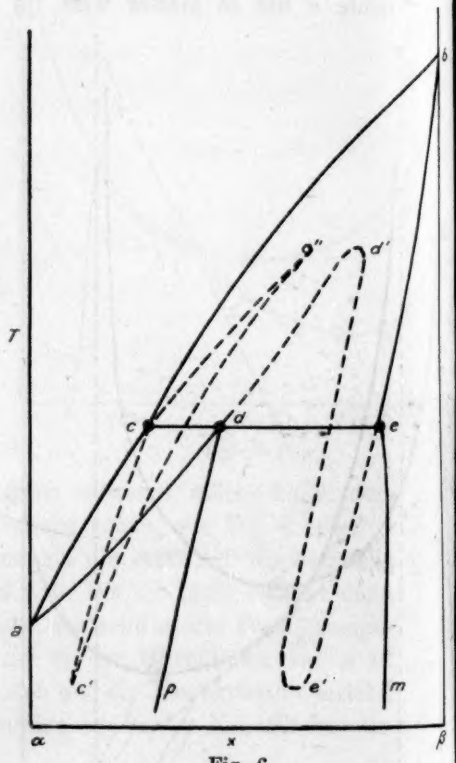


Fig. 6.

[1]) Siehe van der Waals, Kohnstamm, Thermodynamik II, 630.

wird in diesem Fall für einen bestimmten Wert von x unendlich, weil dann der zweite Term des zweiten Gliedes unendlich gross wird. Eine zweite Möglichkeit ist die, dass die ζx-Linie plötzlich in der Figur endet, wie Fig. 4 zeigt.

Diese Figur sagt also, dass die Existenzmöglichkeit von Mischkristallen von derselben Kristallform bei b, resp. c plötzlich ein Ende

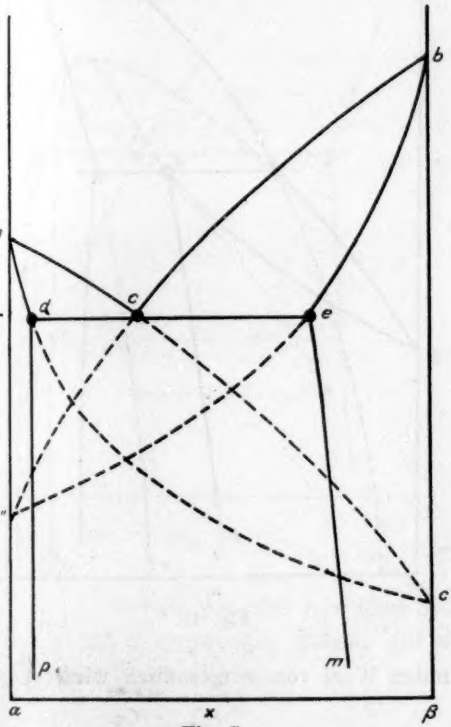


Fig. 7.

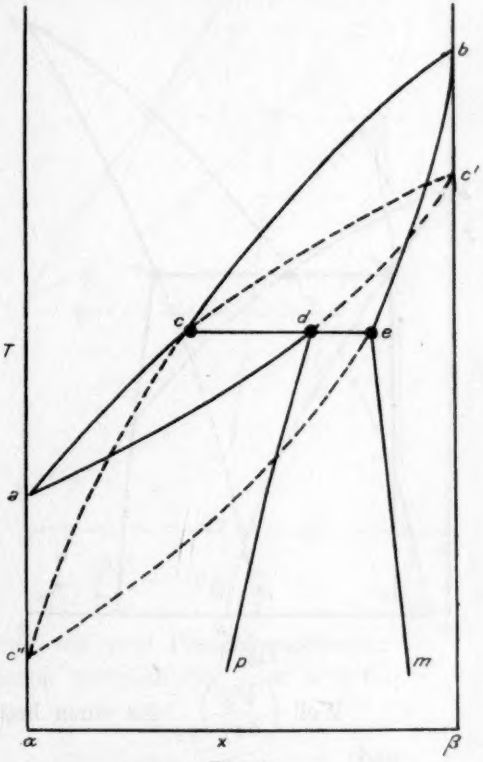


Fig. 8.

nimmt, und dass die Fortsetzung der Linien, welche man sich zwar denken könnte, thermodynamisch absolut keinen Sinn mehr hat.

Es leuchtet ein, dass die Pseudo-Tx-Figur in bezug auf die metastabilen und labilen Gleichgewichte eine andere sein wird, je nachdem man der einen oder der andern Auffassungsweise huldigt.

Die Annahme einer Kontinuität im labilen Gebiete würde zu den Tx-Fig. 5 und 6 führen, wobei noch zu bemerken ist, dass die Linien pd und me kontinuierlich ineinander übergehen, wie in Fig. 5 angegeben worden ist.

Die Annahme von Isodimorphie der Pseudokomponenten führt zu den Fig. 7 und 8.

Die Fig. 9 und 10 entsprechen der Annahme eines asymptotischen Verlaufs der ζx-Linie.

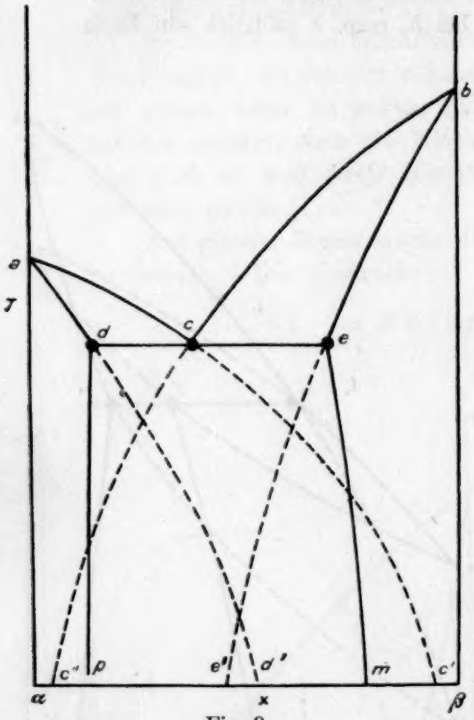


Fig. 9.

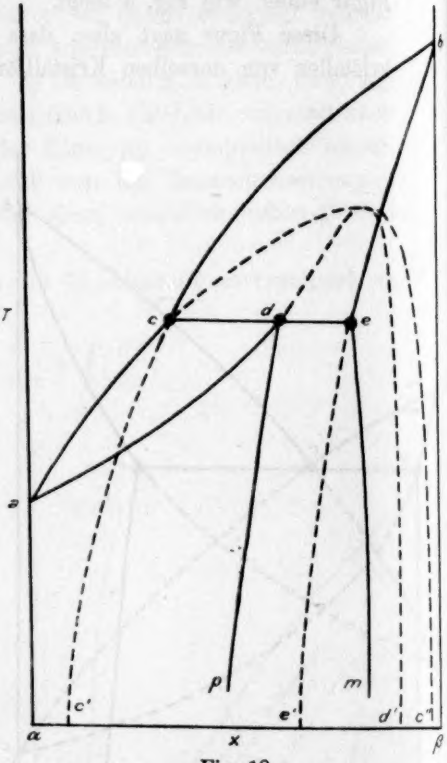


Fig. 10.

Weil $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_L^2}\right)_{PT}$ für einen bestimmten Wert von x unendlich wird, und:

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_p = -\frac{\eta_{SL}}{(x_S - x_L)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_L^2}\right)_{P,T}}$$

bekommt $\left(\frac{dx}{dT}\right)_p$ für dasselbe x den Wert Null.

Weiter ergibt sich aus der Figur 10, dass, wenn die Temperatur des Dreiphasengleichgewichtes zwischen den Schmelztemperaturen der Pseudokomponente liegt, eine der metastabil verlängerten Schmelzlinien eine Maximumtemperatur besitzt. Betrachten wir endlich den Fall, dass die ζx-Linien für Mischkristalle plötzlich in der ζx-Figur enden, so findet man für die entsprechenden Tx-Figuren 11 und 12.

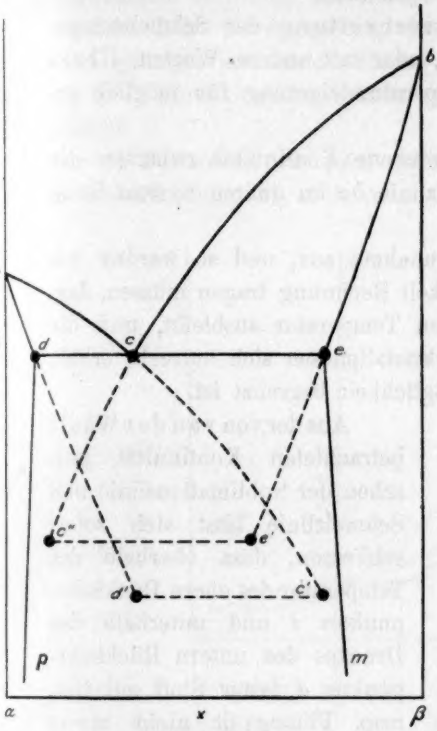


Fig. 11.

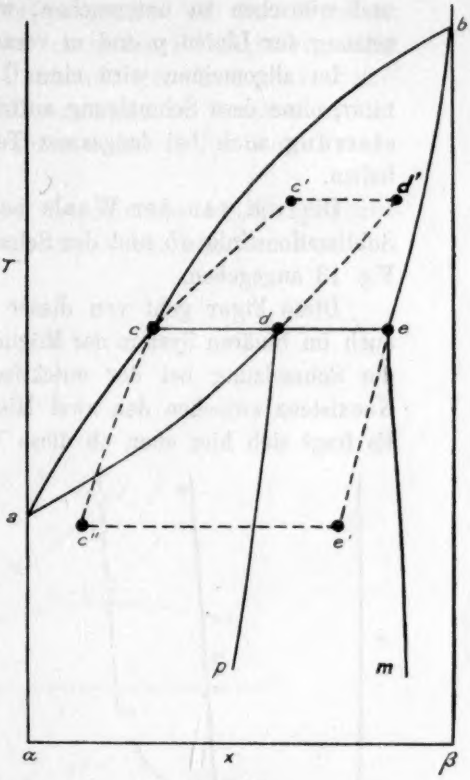


Fig. 12.

Obwohl wir hier nur über Systeme von zwei Pseudokomponenten α und β gesprochen haben, gilt dasselbe natürlich für jedes willkürliche binäre System.

2. Die Temperaturexistenzgrenze für den festen Stoff und die Temperaturgrenze für die Koexistenz zweier fester Stoffe.

a) Es wurden hier die möglichen metastabilen Verlängerungen der Mischkristallreihen besprochen, wobei hauptsächlich die Mischkristallphasen, welche mit Flüssigkeit koexistieren, betrachtet wurden.

Die metastabile Fortsetzung zweier Mischkristallphasen wurde nur in einem Fall berührt, wo nämlich Kontinuität der Mischkristallphasen im metastabilen Gebiet vorausgesetzt war. Jetzt fragt es sich aber, was sich von dieser Koexistenz für den Fall sagen lässt, dass die genannte Kontinuität nicht besteht. Wir haben dann eine der Figuren 7 bis 12

und wünschen zu untersuchen, was sich von der metastabilen Fortsetzung der Linien p und m voraussagen lässt.

Im allgemeinen wird eine Überschreitung der Schmelztemperatur, ohne dass Schmelzung auftritt, oder mit andern Worten, Überstarrung auch bei langsamer Temperatursteigerung für möglich gehalten.

Die von van der Waals besprochene Kontinuität zwischen der Sublimationslinie ab und der Schmelzlinie be im unären System ist in Fig. 13 angegeben.

Diese Figur geht von dieser Annahme aus, und so werden wir auch im binären System der Möglichkeit Rechnung tragen müssen, dass die Schmelzung bei der eutektischen Temperatur ausbleibt, und die Koexistenz zwischen den zwei Mischkristallphasen sich aufrecht erhält. Es fragt sich hier aber, ob diese Möglichkeit begrenzt ist.

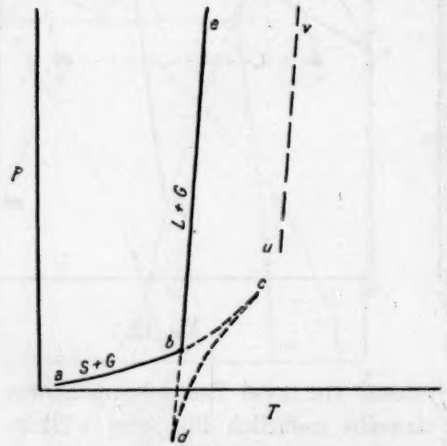


Fig. 13.

Aus der von van der Waals betrachteten Kontinuität zwischen der Sublimationslinie und Schmelzlinie lässt sich sofort schliessen, dass oberhalb der Temperatur des obern Rückkehrpunktes c und unterhalb des Druckes des untern Rückkehrpunktes d fester Stoff mit Gas, resp. Flüssigkeit nicht mehr koexistieren kann.

Nun liegt es auf der Hand, uns die Frage vorzulegen, was man dann von dem festen Stoff allein sagen kann. Betrachten wir das Problem bei einem konstanten Druck, z. B. bei dem Druck des Rückkehrpunktes c, dann ergibt sich aus der P, T-Figur, dass der feste Stoff in überhitztem Zustande sicher noch oberhalb der Temperatur des Punktes c bestehen kann, denn in diesem Punkte ist sogar Koexistenz von Gas und Fest möglich.

Auch oberhalb dieser Temperatur wird der feste Stoff also noch allein bestehen können, aber diese Existenz wird ohne Zweifel eine begrenzte sein. Wir müssen wohl annehmen, dass infolge wachsender Molekularbewegung der metastabile feste Zustand sich oberhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr aufrecht erhalten kann.

Nun wird die Temperaturexistenzgrenze mit dem Druck im allgemeinen variieren, und darum habe ich in der PT-Figur eine nicht vertikale Linie uv angegeben, welche sich auf diese Temperaturexistenzgrenze des festen Stoffes bei verschiedenen Drucken bezieht.

Bei einem binären System gilt dieses natürlich für beide Komponenten.

b) Betrachten wir jetzt statt der Tripelpunkte der Komponenten den Quadrupelpunkt, so bekommen wir etwas Ähnliches.

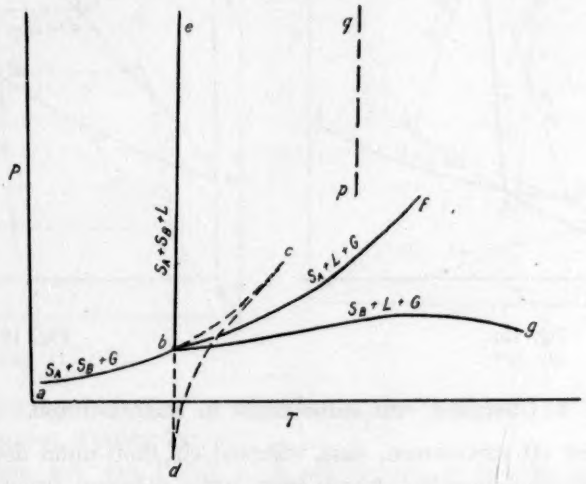


Fig. 14.

Die Linien für S_A+S_B+G und S_A+S_B+L gehen, wie Scheffer[1]) gezeigt hat, ebenfalls mittels eines Kammes mit zwei Rückkehrpunkten und einem labilen Zwischenstücke kontinuierlich ineinander über, wie in Fig. 14 angegeben ist.

Im Zusammenhang mit den hier gegebenen Beobachtungen werden wir infolgedessen eine Linie pq für die Temperaturgrenze der *Koexistenz* von S_A+S_B bei verschiedenen Drucken angeben können, weil entweder S_A oder S_B dort seine Existenzgrenze erreicht hat, durch welchen Umstand der genannten *Koexistenz* eine Grenze gesetzt ist.

Hieraus folgt also, dass die Linien p und m in den Figuren 7—12 sich bis zu einer bestimmten Temperatur oberhalb des Eutektikums metastabil fortsetzen können.

---

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. 25. Juni 1910, S. 229; Proc. 1910, S. 158; Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 707 (1913).

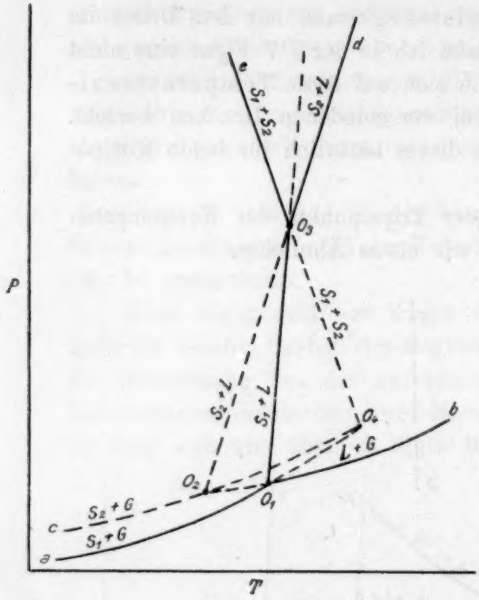


Fig. 15.

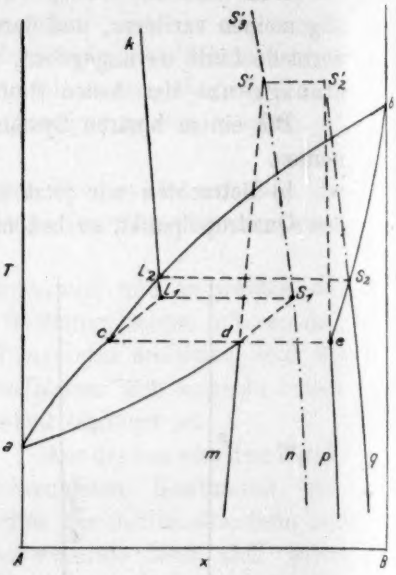


Fig. 16.

3. Übergang von Monotropie in Enantiotropie.

Es wird oft vorkommen, dass, während ein Stoff unter dem Dampfdruck die Erscheinung Monotropie zeigt, unter höherem Druck Enantiotropie auftritt, wie Fig. 15 angibt.

Die Bedeutung dieser Erscheinung sieht man im Lichte der Theorie der Allotropie sofort ein. Nehmen wir an, dass für einen Druck oberhalb des Tripelpunktes o_1 und unterhalb des Tripelpunktes o_3 die Tx-Fig. 16 gilt, so lässt sich nach der genannten Theorie aus der Tatsache, dass bei höherem Druck Enantiotropie auftritt, schliessen, dass die Lage des innerlichen Gleichgewichtes bezüglich des Pseudosystems von dem Druck abhängig ist. Ist nämlich die Verschiebung der Linie des innerlichen Gleichgewichts bezüglich des Pseudosystems eine derartige, dass der Punkt l_2 sich bezüglich der pseudobinären Tx-Figur nach unten bewegt, so wird bei einem gegebenen Druck l_2 und l_1 mit c, S_1 mit d und S_2 mit e zusammenfallen, oder, mit andern Worten, unter diesem Druck werden bei einer bestimmten Temperatur (Tripelpunktstemperatur von O_3) zwei feste Modifikationen des unären Systems miteinander und mit ihren Schmelzen koexistieren. Bei dieser Temperatur besitzen beide Modifikationen also denselben Schmelzdruck, so dass

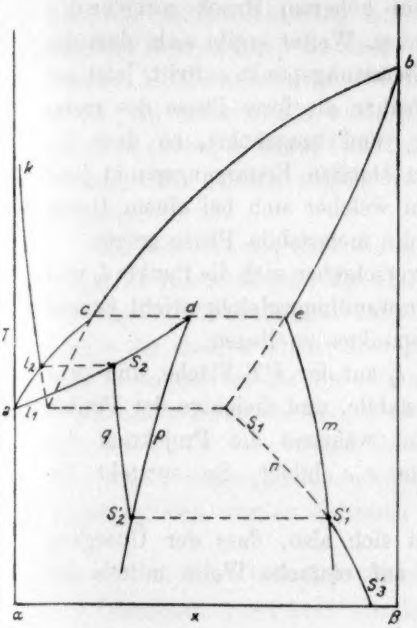


Fig. 17.

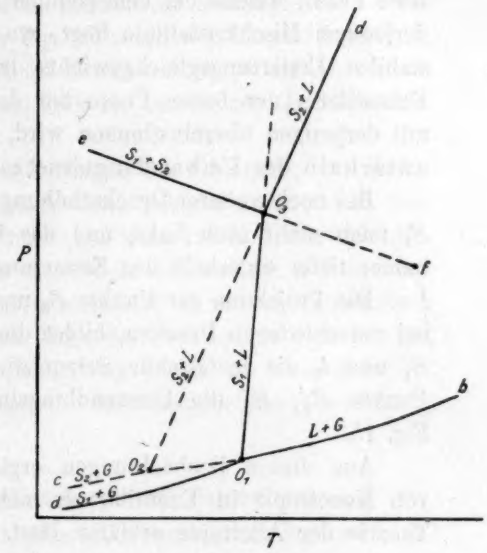


Fig. 18.

diese Temperatur auch ein Umwandlungspunkt unter dem Schmelzdruck genannt werden kann[1]).

Erhöhen wir den Druck noch ein wenig, so bekommen wir eine Tx-Figur, wie in Fig. 17 angegeben ist, aus welcher erhellt, dass, während die Richtung der Linien des innerlichen Gleichgewichts in der festen Phase bei niedrigem Druck (Fig. 16) das Auftreten eines stabilen Umwandlungs-

[1]) Die theoretischen Gründe der Theorie der Allotropie führen, wie ich zeigte, mit Notwendigkeit zu dem Schluss, dass Monotropie und Enantiotropie einander sehr verwandte Erscheinungen sind, welche bei Druckänderung ineinander übergehen können.

Es leuchtet ein, dass man zu Absurditäten gelangt, wenn man, wie Tammann tat, die Theorie der Allotropie anwendet ohne die theoretischen Konsequenzen zu akzeptieren. Nimmt man eine Pseudofigur an, so ist man auch gezwungen, die beiden Schmelzlinien der Tx-Figur als vollkommen gleichwertig zu betrachten; tut man das nicht, so wird diese einseitige fehlerhafte Auffassungsweise natürlich auf das Resultat übertragen. — Um den vermeintlich essentiellen Unterschied zwischen Monotropie und Enantiotropie aufrecht zu halten, hat Tammann bei Anwendung der Theorie der Allotropie die Schmelzlinie der Pseudofigur als ungleichwertig betrachten müssen, was ihn hätte überzeugen können, dass der genannte essentielle Unterschied nicht besteht. — [Siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 172 (1913) wo auch das Auftreten von Enantiotropie unter höherem Drucke betrachtet wird.]

punktes ausschloss, diese Richtung bei höherem Druck notwendig zu einem Umwandlungspunkt führen muss. Weiter ergibt sich, dass die feste Phase, welche bei dem stabilen Erstarrungspunkt auftritt, jetzt auf derjenigen Mischkristallinie liegt, wo früher die feste Phase des metastabilen Erstarrungsgleichgewichts lag, und umgekehrt, so dass die Kristallform der festen Phase bei dem stabilen Erstarrungspunkt jetzt mit derjenigen übereinstimmen wird, in welcher sich bei einem Druck unterhalb des Umwandlungsdruckes die metastabile Phase zeigte.

Bei noch weiterer Druckerhöhung verschieben sich die Punkte l_2 und S_2 noch mehr nach links, und das Umwandlungsgleichgewicht kommt immer tiefer unterhalb des Erstarrungspunktes zu liegen.

Die Projektion der Punkte S_2 und l_2 auf der PT-Fläche, und zwar bei verschiedenen Drucken, bildet die stabile, und diejenige der Punkte S_1 und l_1 die metastabile Schmelzlinie, während die Projektion der Punkte S_2', S_1' die Umwandlungslinie $o_3 e$ bildet. So entsteht die Fig. 15.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich also, dass der Übergang von Monotropie in Enantiotropie sich auf einfache Weise mittels der Theorie der Allotropie erklären lässt.

4. Der Anfangspunkt der Umwandlungslinie.

Jetzt haben wir noch eine andere interessante Frage zu beantworten, nämlich diese: „Wo fängt eigentlich die Umwandlungslinie eo_3 an?“ Eine der Möglichkeiten ist in Fig. 15 angegeben. Aus dieser Figur folgt nämlich, dass die Umwandlungslinie in einem Umwandlungspunkt unter dem Dampfdruck O_4 anfängt. Dieses ist die Auffassung, wozu die Annahme von Ostwald[1]) und Schaum[2]) bezüglich des Bestehens eines metastabilen Umwandlungspunktes unter dem Dampfdruck führt[3]). Nun fragt es sich aber, ob diese Figur wirklich die einzige Möglichkeit enthält. Wir haben soeben schon darauf hingewiesen, dass die metastabile Koexistenz zwischen den beiden Mischkristallreihen md und pe (siehe Fig. 16) begrenzt ist, und weil der metastabile Umwandlungspunkt dort entsteht, wo die innerlichen Gleichgewichtslinien der festen Phasen obengenannte Mischkristallinien schneiden, so leuchtet es ein, dass es vorkommen wird, dass diese Schneidung z. B. unter dem Dampfdruck nicht stattfindet.

Tritt nun in diesem Fall bei höherem Druck Enantiotropie auf, so

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 313 (1897).

[2]) Lieb. Ann. **300**, 215.

[3]) Siehe auch Bakhuis Roozeboom, „Die heterogenen Gleichgewichte“ **1**, 187.

wird die Umwandlungslinie sich metastabil fortsetzen, bis zu dem Druck und der Temperatur, wo zum ersten Male eine Schneidung zwischen binären Mischkristallinien und Linien innerlichen Gleichgewichts stattfindet. An dieser Stelle wird, wie Fig. 18 zeigt, die Umwandlungslinie plötzlich enden, in einem Punkt, der die Bestehungsgrenze der Koexistenz zweier fester Phasen angibt, welche sich im innerlichen Gleichgewicht befinden.

Es leuchtet ein, dass die Grundursache, der Übergang von Monotropie in Enantiotropie, ausschliesslich darin gelegen sein kann, dass die Lage der Pseudofigur sich stärker mit dem Druck ändert als diejenige der unären Figur, aber bei weitem in den meisten Fällen, nämlich in denen, wo die Pseudokomponenten sich in der Molekulargrösse voneinander unterscheiden, wird die Lage der Pseudofigur sich weniger mit dem Druck verschieben als diejenige des innerlichen Gleichgewichts, und dieser Superposition wird dann die hier besprochene Erscheinung zugeschrieben werden müssen.

5. Der Anfangspunkt der metastabilen Schmelzlinie.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass bei Annahme der Figuren 9—12 Eigentümlichkeiten hervortreten können, wenn nämlich die Linie innerlichen Gleichgewichts für die flüssige Phase unter dem Dampfdruck so einseitig liegt, dass es keinen metastabilen Schmelzpunkt gibt. Denken wir uns den Fall, dass die Linie innerlichen Gleichgewichts für die flüssige Phase unter dem Dampfdruck stark einseitig nach rechts liegt und sich bei Druckerhöhung nach links verschiebt, dann bekommen wir folgendes. Während unter dem Dampfdruck die Erscheinung der Phasenallotropie fehlt, wird z. B. bei höherem Druck Monotropie auftreten können. Die metastabile Schmelzlinie wird dann z. B. im Fall Fig. 9 und 10 beim absoluten Nullpunkt anfangen, wie in Fig. 19 angegeben ist, oder im Fall Fig. 11 und 12 bei einer höhern Temperatur wie Fig. 20 zeigt. Unter diesen Umständen wird es also vorkommen können, dass unter höherem Druck Enan-

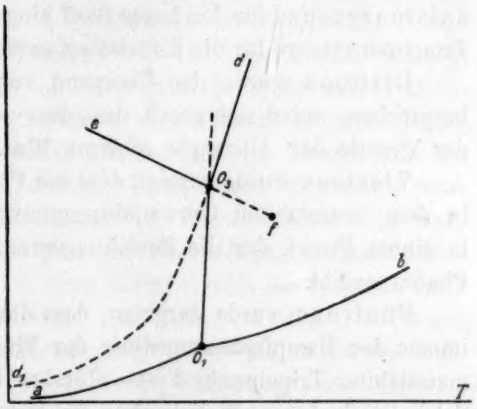


Fig. 19.

tiotropie auftritt, während die Erscheinung der Monotropie unter dem Dampfdruck fehlte.

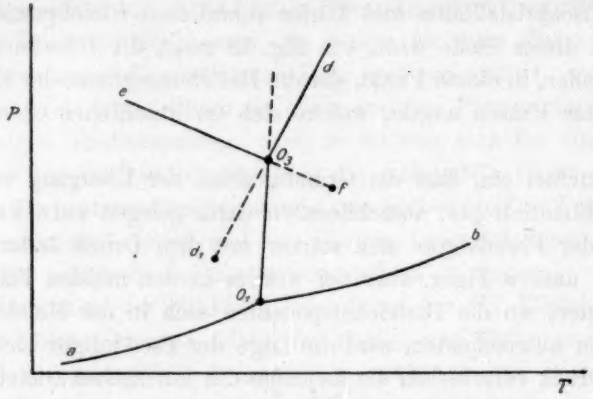


Fig. 20.

Zusammenfassung.

Erstens wurden die verschiedenen Möglichkeiten betrachtet bezüglich der metastabilen Fortsetzung der Schmelzlinien und Mischkristallinien eines binären Systems.

Zweitens wurde auf die Wahrscheinlichkeit einer Temperaturexistenzgrenze für den festen Stoff hingewiesen und dargetan, dass eine Temperaturgrenze für die Koexistenz zweier fester Stoffe existieren muss.

Drittens wurde der Übergang von Monotropie in Enantiotropie besprochen, wobei sich ergab, dass diese sich auf einfache Weise mittels der Theorie der Allotropie erklären lässt.

Viertens wurde gezeigt, dass die Umwandlungslinie anfangen kann in dem metastabilen Umwandlungspunkt unter dem Dampfdruck oder in einem Punkt, der die Bestehungsgrenze der Koexistenz zweier fester Phasen angibt.

Fünftens wurde dargetan, dass die metastabile Schmelzlinie nicht immer der Dampfspannungslinie der Flüssigkeit begegnet, so dass ein metastabiler Tripelpunkt Fest—Flüssig—Dampf auftritt. Die metastabile Schmelzlinie kann nämlich ohne der Dampfspannungslinie zu begegnen, bis zum absoluten Nullpunkt fortlaufen oder bei einer höhern Temperatur einen Anfang nehmen. Dieses heisst, dass es möglich ist, dass, während unter dem Dampfdruck Monotropie fehlt, unter höherem Druck Enantiotropie auftritt.

Amsterdam, Anorg. Chem. Laboratorium der Universität, 25. Juni 1914.

Über das von Schroedersche Paradoxon[1]).

Von

L. K. Wolff und E. H. Büchner.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 7. 14.)

Vor längerer Zeit hat von Schroeder eine merkwürdige Beobachtung beschrieben[2]). Als er ein Stück Gelatine in gesättigtem Wasserdampf so lange liegen liess, bis es kein Wasser mehr aufnahm, und es dann bei derselben Temperatur unter flüssiges Wasser brachte, zeigte sich, dass die Gelatine dann noch viel mehr Wasser absorbierte und dabei stark aufquoll. Brachte er die Gelatine nun wieder in den gesättigten Dampf zurück, so entquoll dieselbe wieder und gab Wasser ab. Wie von Schroeder bemerkt, streitet diese Erscheinung wider den zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie. Nun könnte man die Tatsache, dass die Gelatine im Dampf nicht so stark aufquillt, wie in der Flüssigkeit, durch die Annahme, dass die Quellungsgeschwindigkeit im Dampf sehr klein ist, erklären. In der Tat lässt sich den experimentellen Daten entnehmen, dass die Geschwindigkeit der Aufnahme im Dampfe beträchtlich hinter derjenigen der Absorption in der Flüssigkeit zurückbleibt, und es ist daher sehr wohl anzunehmen, dass im Dampf nur ein scheinbarer Endzustand — ein falsches Gleichgewicht — erreicht wird, dass, mit andern Worten, die Aufnahme von Wasser immer noch stattfindet, aber so langsam, dass sie sich der Beobachtung entzieht. Aber wenn diese Erklärung richtig ist, dann befindet sich die Gelatine unter Wasser im wirklichen Gleichgewicht und kann, in den Dampfraum zurückgebracht, nie wieder Wasser abgeben. Durch die zweite Beobachtung von Schroeders wurde die gegebene Erklärung somit hinfällig. von Schroeder selbst, Freundlich[3]), Wo. Ostwald[4]) und Bancroft[5]) haben dann andere Erklärungen zu geben versucht. Dieselben sind aber

[1]) Vgl. Proc. Acad. Amsterdam **15**, 1078 (1913) und **17**, 92 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 75 (1903).
[3]) Kapillarchemie, S. 494/497.
[4]) Grundriss der Kolloidchemie, S. 380.
[5]) Journ. Phys. Chem. **16**, 395 (1912).

meistens nicht sehr klar und befriedigend. Bancroft ist am ausführlichsten auf die Frage eingegangen; er nimmt an, dass das Gel aus einer wasserarmen und einer wasserreichen Phase, welche durch gekrümmte Oberflächen voneinander getrennt seien, bestehe. Der grösste Teil des Wassers wäre in Form kleiner Tröpfchen in der Gelatine enthalten und hätte deshalb einen grössern Dampfdruck als Wasser in Menge. Diese Erklärungsweise wäre vielleicht durchzuführen[1]), hält aber folgender Betrachtung gegenüber nicht stand. Wenn die stark gequollene Gelatine das Wasser aus der wasserreichen Phase verliert, müssen entweder leere Räume entstehen, oder das Gel schrumpft zusammen. Bekanntlich ist das letztere bei der Gelatine und bei andern Substanzen, wie Agar-Agar, Celloidin, Kautschuk der Fall[2]). Wenn es also in der teilweise eingetrockneten Gelatine keine Hohlräume gibt, wie können sich dieselben dann wieder füllen, wenn man die Gelatine unter Wasser bringt? Dafür gibt Bancroft keine Erklärung[3]).

Wir haben die Frage von der experimentellen Seite angefasst, und im Einklang mit der obigen Betrachtung speziell unser Augenmerk auf die Untersuchung der zweiten Beobachtung von Schroeders, des Wasserverlustes im gesättigten Dampfraum, gerichtet. Unsere ersten Versuche bestätigten die von Schroederschen Ergebnisse grösstenteils; die Erscheinung wurde bei Gelatine und bei Agar-Agar (sogar in stärkerem Masse) wiedergefunden und zeigte sich auch in andern, nicht von von Schroeder untersuchten Systemen, wie Celloidin—Äthylalkohol und Methylalkohol, Kautschuk—Xylol und Chloroform; dagegen blieb sie bei koaguliertem Eiweiss, Kieselsäuregel und Stilbit, allen mit Wasser, aus.

Diese Versuche wurden in derselben Weise, wie von Schroeder tat, ausgeführt. Kristallisierschälchen mit Gelatine wurden in einen Exsikkator gestellt, auf dessen Boden sich Wasser befand, und nach bestimmten Zeiten das Gewicht derselben ermittelt. Wenn dieses nicht mehr zunahm, wurde Wasser auf die Gelatineplatte gegossen und dieselbe quellen gelassen. Nach einiger Zeit wurde das überstehende Wasser abgegossen, die Platte mit Filtrierpapier abgewischt und gewogen. Es wurde festgestellt, dass Gleichgewicht eingetreten war, und die Platte darauf wieder in den Exsikkator über Wasser gestellt. Natür-

[1]) Siehe unsere Mitteilung I, loc. cit. S. 1083.

[2]) Beim Kieselsäuregel bilden sich Hohlräume; das Gel wird undurchsichtig.

[3]) Übrigens postuliert die Hypothese Bancrofts, dass das Gel aus zwei Phasen besteht. Wie wir schon an zitierter Stelle besprochen haben, ist diese Annahme für uns nicht sehr wahrscheinlich.

lich wurde auf möglichste Konstanz der Temperatur besonders geachtet; die Exsikkatoren wurden in einem Zimmer in den Kellerräumen, wo die Temperatur während der Versuchszeit nur um einen halben Grad schwankte, aufbewahrt.

Nun könnte man bei dieser Einrichtung den Wasserverlust durch den Einfluss der Schwerkraft erklären; das höher stehende Wasser hat ja theoretisch einen höhern Dampfdruck als das auf dem Boden befindliche. Obwohl die Rechnung zeigte, dass der Unterschied verschwindend klein war, haben wir doch neue Versuche, in welchen Schälchen mit Gelatine und Wasser auf gleicher Höhe standen, gemacht. Als wir dann beide wogen, in der Erwartung, das von der Gelatine abgegebene Wasser im andern Schälchen zurückzufinden, zeigte sich auch bei diesem ein Gewichtsverlust. Wir haben darauf unsere Versuchsanordnung mannigfaltig abgeändert, haben aber, wie wir jetzt zeigen werden, immer das Resultat erhalten, dass das Gewicht der Gelatine und des Wassers unter gleichen Bedingungen in ungefähr gleichem Masse abnimmt. Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass die Exsikkatoren nicht evakuiert wurden, da sonst natürlich während des Auspumpens etwas Wasser verdampfte.

Es wurden in der beschriebenen Weise Versuche in grossen Scheiblerschen und in kleinen Freseniusschen Exsikkatoren bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Danach wurde eine andere Anordnung versucht; eine Glasglocke, in welcher ein Wägegläschen mit in Wasser aufgequollener Gelatine aufgehängt war, wurde in einen Eimer mit Wasser gestellt, in der Weise, dass die Gelatine wenige Zentimeter über die Wasseroberfläche blieb. Schliesslich wurde ein Experiment gemacht, in welchem zwei kleine, zum Teil mit Wasser gefüllte Röhren übereinander in einem grössern Rohr standen, welches mit einem Gummistopfen verschlossen oder zugeschmolzen wurde. Das Ganze wurde in einem Thermostaten mit Toluolregulator untergetaucht[1]).

Tabelle 1.

Grosser Exsikkator, Temp. 22°.

Gew. der Schalen mit Wasser	47·458	48·391	81·129	64·399	45·888 g
Zeit	Abnahme				
24 Stunden	220 mg	182	261	358	297
24 „	207 „	200	267	332	300
24 „	163 „	146			
48 „	301 „	338			

[1]) Ein ähnlicher Versuch wurde schon mit gleichem Resultat von Foote gemacht, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1388 (1908).

Kleiner Exsikkator (Vol. 700 ccm), Temp. 22°.

Gew. der Schalen mit Wasser 33·798 21·409 g

Zeit	Abnahme	
48 Stunden	53 mg	27
48 „	23 „	22

Gew. der Schalen: mit Gelatine 31·584 mit Wasser 27·566 g

Zeit	Abnahme	
24 Stunden	11 mg	21
24 „	12 „	18
24 „	12 „	17
120 „	44 „	39

Temp. 14°.

Gew. der Schalen mit Wasser 31·621 27·834 g

Zeit	Abnahme	
24 Stunden	16 mg	15
24 „	20 „	19
48 „	20 „	23

Temp. 16·5°.

Gew. der Schalen: mit Gelatine 27·764 mit Wasser 27·777 g

Zeit	Abnahme	
72 Stunden	23 mg	18
48 „	17 „	20

Glocke im Eimer, Temp. 22°.

Gew. Wägeglas mit Gelatine 36·116 g mit Wasser 40·407 g

Zeit	Abnahme	Zeit	Abnahme
90 Stunden	64 mg	5 Stunden	(4 mg Zunahme)
30 „	26 „	48 „	161
18 „	17 „	24 „	128

Geschlossenes Rohr im Thermostat, Temp. 18·0°.

Zeit	Abnahme: Unteres Röhrchen	Oberes Röhrchen	
48 Stunden	8 mg	8	Gummistopfen
48 „	9 „	12	
48 „	9 „	5	
48 „	10 „	45	Zugeschmolzen

Bei all diesen Versuchen ist es also nicht gelungen, einen Gewichtsverlust des Wassers auszuschliessen; wohl aber wurde gefunden, dass im allgemeinen Gelatine und Wasser ebenso viel abnehmen. Es wurde

hieraus geschlossen, dass, da der Gewichtsverlust des Wassers jedenfalls experimentellen Mängeln zuzuschreiben war, dies auch mit der Abnahme der Gele der Fall war, und also die frühern Beobachtungen unrichtig sein müssten.

Bevor wir dies näher beweisen, wollen wir uns einen Augenblick bei der Frage, wo das verschwindende Wasser bleibt, aufhalten. Das ist nicht so leicht zu sagen. Was in den obigen Versuchen am meisten auffällt, ist wohl dieses: je kleiner der Raum, in dem die Schälchen oder Röhrchen sich befinden, desto geringer ist die Gewichtsabnahme. Wir glauben, dass verschiedene Ursachen zusammenarbeiten; es dürfte an der grossen Oberfläche des Exsikkators Wasser adsorbiert[1]) werden, es dürfte durch das Fett zwischen Gefäss und Deckel hin etwas Wasserdampf hinausdiffundieren. Temperaturunterschiede scheinen uns deshalb nicht als Erklärung herangezogen werden zu können, weil die gefundenen Gewichtsänderungen immer in derselben Richtung liegen[2]). Nur in den Experimenten mit dem Rohre im Thermostat, in welchem die kleinsten Verluste gefunden wurden, spielt, wie wir glauben, die Temperatur eine Rolle. Das Rohr musste ausserhalb des Thermostaten geöffnet werden und kühlte sich deshalb ein Paar Grade ab. Wenn nun die innern Rohre mit Wasser etwas langsamer die Aussentemperatur annehmen, dann muss sich während der allerdings kurzen Zeit, die man für das Öffnen und Herausnehmen der Innenrohre braucht, eine Temperaturdifferenz einstellen, derzufolge etwas Wasser nach den Wänden des äussern Rohres hindestilliert[3]).

Schliesslich haben wir mit folgender Anordnung zufriedenstellende Resultate erhalten. Wir liessen von Messing ein zylindrisches Gefäss (Durchmesser 7·5 cm, Höhe 7·5 cm, Inhalt 320 ccm) herstellen, welches mit einem genau passenden und mittels Schrauben noch besser zu befestigenden Deckel verschlossen wurde. Die Innenseiten vom Zylinder und Deckel wurden stark versilbert. Der ganze Apparat befand sich in einem Thermostat, dessen Temperatur innerhalb 0·1° konstant blieb. Anfangs fanden wir auch hier in Versuchen mit Wägegläschen mit Wasser eine kleine Gewichtsabnahme. Es stellte sich aber heraus, dass diese derselben Ursache zuzuschreiben war, die oben ausführlich

[1]) Es ist allerdings zu bemerken, dass die Exsikkatoren zuvor mit Wasser umgespült und benetzt wurden.

[2]) Etwas Wasser muss natürlich verdampfen, um den ganzen Raum mit Dampf zu sättigen; das ist aber höchstens 19 mg pro Liter Luftvolumen.

[3]) Diese Erklärung ist auch für das zitierte Experiment Footes gültig. Die Abnahme des obern Röhrchens im letzten Versuch ist augenscheinlich lokaler Erwärmung während des Zuschmelzens zuzuschreiben.

besprochen wurde; das Gefäss wurde nämlich aus dem Thermostat genommen, geöffnet und die Wägegläschen schnell mit Stopfen verschlossen und gewogen. In diesen Augenblicken destillierte etwas Wasser nach den Wänden des Gefässes. Um dieses nach Möglichkeit zu vermeiden, haben wir dann den Apparat hoch in dem Thermostaten gestellt; musste er geöffnet werden, dann liessen wir mittels eines Hebers so viel Wasser abfliessen, dass der Deckel gerade oberhalb der Oberfläche kam; mittlerweile waren die Schrauben losgedreht, und konnte der Deckel daher sofort abgenommen werden, wonach die Wägegläschen sogleich geschlossen wurden. Der ganze Apparat behielt also jetzt bis auf den letzten Augenblick die gleiche Temperatur.

Mit diesem Apparat haben wir nun drei Systeme: Gelatine und Agar-Agar—Wasser, Celloidin—Äthylalkohol untersucht und, wie man in den Tabellen 2—4 sieht, gefunden, dass das Gewicht von diesen Substanzen, wenn sie in Flüssigkeit aufgequollen sind, im gesättigten Dampf nicht abnimmt. Zwar ist die Reihe mit Celloidin—Alkohol bei 21·4° nicht so befriedigend als die andern, aber im Vergleich mit den frühern Versuchen, in welchen Differenzen von 100 mg gefunden wurden,

Tabelle 2.

Wasser und Gelatine, Temp. 19·0°.

Gewichtsabnahme jede 24 Stunden.

	1. Reihe (Wasser)	2. Reihe (Wasser)
Gefäss ausserhalb des Thermostaten geöffnet	12 mg	8
	8 „	7
	13 „	12
Gefäss im Thermostat geöffnet	4 „	3

Zeit	Gewicht, Wägeglas mit Gelatine	
	20·136 g	Die Gelatine hatte während 14 Tage bei 19·0° gequollen und war vor dem Versuch mit Filtrierpapier getrocknet.
24 Stunden	20·135 „	
24 „	20·135 „	
24 „	20·135 „	
72 „	20·133 „	
	Keine Abnahme	

Tabelle 3.

Agar-Agar, Temp. 21·4°.

Zeit	Gewicht, Wägeglas mit Agar	
	24·575 g	Die Agar hatte 8 Tage bei 21·4° gequollen und war wie oben getrocknet.
24 Stunden	24·580 „	
24 „	24·582 „	
24 „	24·581 „	
	Keine Abnahme	

Tabelle 4.

Celloidin—Alkohol, Temp. 21·4°.

Zeit	Gewicht der Gläschen mit Celloidin							
	I		II		III		IV	
	12·202		12·122		12·389		11·310	
42 Stunden	12·200	− 2 mg	12·108	− 14	12·379	− 10	11·304	− 6
74 „			12·095	− 13	12·370	− 9	11·301	− 3
	Temp. 0°.							
	12·248		12·115		12·397			
61 Stunden	12·255	+ 7 mg	12·113	− 2	12·399	+ 2		
30 „	12·249	− 6 „	12·109	− 4	12·396	− 3		
24 „	12·249	0 „	12·109	0	12·395	− 1		

glauben wir, uns doch damit begnügen zu können. Man muss übrigens auch beachten, dass der Dampfdruck des Alkohols viel grösser ist als der des Wassers, und dass dann auch die Reihe bei 0° entsprechend schönere Resultate gegeben hat.

In ganz anderer Weise haben wir diesen Befund bestätigt. Einige Stückchen unter Wasser aufgequollener Gelatine wurden in ein mit eingeschliffenen Hähnen versehenes **U**-Rohr gebracht und ein mit Wasserdampf gesättigter Luftstrom durchgesaugt. Die Luft perlte erst in äusserst feinen Bläschen durch vier mit Wasser gefüllte Röhre, strich dann durch ein **U**-Rohr mit Wasser, das ebenfalls mit Hähnen versehen war, und kam endlich in das Rohr mit Gelatine. Das Ganze hing im Thermostat. Das erste **U**-Rohr wurde auch gewogen, damit wir Gewissheit erhielten, ob die Luft wirklich gesättigt war.

Tabelle 5.

Temp. 19·0°.

Zeit	Gewicht, Rohr + Wasser	Gewicht, Rohr + Gelatine
	30·130	30·779
24 Stunden	30·127	30·781
26 „	30·126	30·779
18 „	30·123	30·778
72 „	30·117	30·780
		Keine Abnahme

Die neue Methode bestätigt also aufs beste den oben gezogenen Schluss, dass die von Schroederschen und unsere frühern Resultate durch nicht genügend exakte Versuchsanordnung verursacht sind.

Damit ist unseres Erachtens das Hauptproblem gelöst; der Meinung, dass hier ein Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz bestehe, ist jeder tatsächliche Grund genommen worden. Denn wie wir schon im Anfang

auseinander setzten, die Beobachtung, dass Gelatine und andere Substanzen im Dampfe weniger aufquellen als in der Flüssigkeit (welche wir öfters bestätigt haben), ist sehr wohl durch die Langsamkeit der Aufnahme im Dampf zu erklären. Dass die letztere wirklich mit äusserst kleiner Geschwindigkeit verläuft, haben wir auch in unsern neuen Anordnungen feststellen können. Teilweise unter Wasser gequollene Gelatine (Zusammensetzung: 1 Gewichtsteil Gelatine auf 6·5 bis 26 Teile Wasser) änderte in fünf Tagen ihr Gewicht weder im kupfernen Apparat, noch im U-Rohre. Auch mit dieser Einrichtung stellt sich also im Dampf das wirkliche Gleichgewicht nicht ein.

Es hängt dieses wohl zusammen mit der geringen Differenz, die zwischen dem Wasserdampfdruck und dem Druck von verhältnismässig nur wenig Wasser enthaltender Gelatine besteht, wie Katz[1]) für diese und viele andere Substanzen gefunden hat. Die beträchtliche Absorption, die in der Gelatine, welche aus dem Dampfe in die Flüssigkeit übergebracht wird, noch stattfindet, hat nur sehr wenig Einfluss auf die Dampfspannung; die Kurve, die den Druck als Funktion des Wassergehalts darstellt, läuft etwa vom Punkte ab, der das Dampfgleichgewicht repräsentiert, nahezu horizontal. Bei einem so geringen Unterschied der Drucke muss die Geschwindigkeit der Aufnahme wohl klein sein; dass dieselbe in der Flüssigkeit dennoch gross ist, ist aus der soviel grössern Dichte leicht zu erklären[2]).

Zum Schluss mögen noch einige Betrachtungen über die Quellung in Lösungen gegeben werden. Ist die gelöste Substanz auch flüchtig, lassen wir z. B. Celloidin in wässerigem Alkohol quellen, so sind die Verhältnisse genau dieselben wie oben. Ist sie dagegen ein nicht flüchtiger Stoff, ein Salz z. B., dann ändert sich die Sachlage sofort, zwar nicht was die Tatsachen anbelangt, aber wohl was die Erklärung betrifft. von Schroeder behauptete, das bei Quellung von Gelatine in $^1/_{100\,000}$-norm. Sulfatlösung die in Rede stehende Erscheinung schon nicht mehr auftrete, und schloss daraus, dass der Dampfdruck der Gelatine jetzt unter den des reinen Wassers gesunken sei. Nachdem wir aber die Mängel seiner Methode gezeigt haben, verliert auch dieser Schluss jede Kraft; das Beobachtungsresultat muss zufällig gewesen sein.

---

[1]) Proc. Acad. Amsterdam **13**, 958 (1910/11).

[2]) Es sei darauf hingewiesen, dass die oben gemeinten Versuche nach der alten Methode mit Exsikkatoren, deren Unvollkommenheit wir bewiesen haben, gemacht wurden; um zu einem gewissen Urteil zu gelangen, müssten die Experimente nach den verbesserten Methoden wiederholt werden. Übrigens sind die Endzustände im Dampf nie Gleichgewichte.

Dass aber Gelatine (Celloidin), welche im Dampfe einer Salzlösung (*NaCl* in Wasser, bzw. $HgCl_2$ in Alkohol) gequollen hat, in die Flüssigkeit gebracht noch vielmehr absorbiert, haben wir mehrmals konstatiert. 1 g Celloidin nimmt z. B. in Alkoholdampf 0·89 g auf und deshalb im Dampf einer Lösung von 4 g $HgCl_2$ in 100 g Alkohol noch weniger; dagegen absorbiert dieselbe Quantität aus dieser Lösung 1·77 g. Nun gibt es hier einen wichtigen Unterschied mit der Quellung in reinem Alkohol: die Substanz nimmt in der Lösung auch gelöstes Salz auf (was für Gelatine längst bekannt und für Celloidin im obigen Versuch von uns festgestellt ist), während sie im Dampf der Lösung nie etwas anders als Lösungsmittel absorbieren kann. In diesen Fällen ist es also aus andern Gründen klar, dass ein in Dampf gequollener Stoff in der

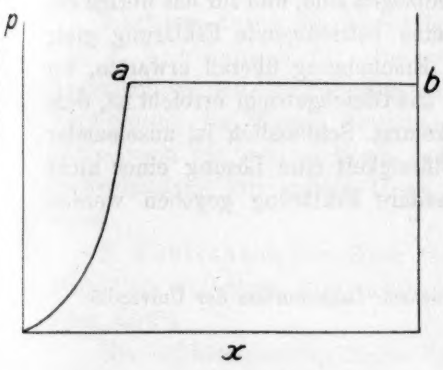


Fig. 1.

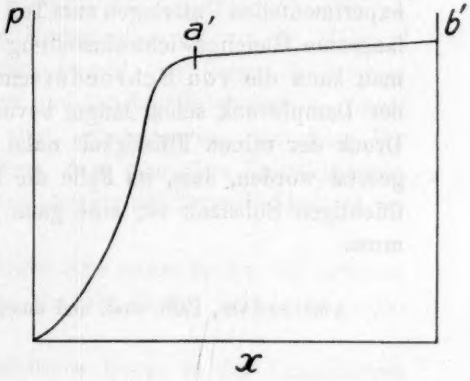


Fig. 2.

Flüssigkeit noch mehr aufnimmt, und der im Dampf erreichte Zustand kein wahres Gleichgewicht ist[1]). Im Dampf absorbiert z. B. Celloidin so lange Alkohol, bis der Dampfdruck des Gels demjenigen der Lösung von $HgCl_2$ in Alkohol gleich gekommen ist. Legt man das Celloidin dann in die Flüssigkeit, so diffundiert etwas Sublimat hinein, das den Dampfdruck der Celloidinphase erniedrigt, was eine weitere Aufnahme von Alkohol zur Folge haben muss[2]). Stellt man beide Fälle in Figuren dar, die den Druck als Funktion der Zusammensetzung des

[1]) Vgl. Tolman, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 307 (1913), der ähnliche Fälle bespricht. Wie Tolman haben auch wir angenommen, dass jede Substanz einigermassen verdampft; tut man das nicht, so muss man von passiven Widerständen (Gibbs) reden.

[2]) Dass sich jetzt auch etwas Celloidin im Alkohol löst, und daher der Dampfdruck der flüssigen Phase auch etwas erniedrigt wird, ist klar, ändert aber den dargelegten Sachverhalt kaum.

Gels angeben, so erhalten wir die obenstehenden. Ist im Dampfe einer Lösung a der Endzustand, dann wird in der Flüssigkeit b erreicht, ohne dass der Druck eine Änderung erfährt; ab ist also genau horizontal. Bei der Quellung über oder in reinem Lösungsmittel wird a', bzw. b' erreicht, aber jetzt ist $a'b'$, wie schon oben besprochen, nur annähernd horizontal.

Wir dürfen in diesem Fall erwarten, dass die Quellungsdifferenz in Flüssigkeit und Dampf mit der Löslichkeit des Salzes im Gel zusammenhängt; sie wird desto grösser sein, je mehr Salz vom Kolloid aufgenommen wird. Versuche hierüber sind schon angefangen.

Zusammenfassend glauben wir, sagen zu können, dass der vermeinte Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz aufgehoben ist, weil ihm die experimentellen Unterlagen zum Teil entzogen sind, und für das übrige die langsame Gleichgewichtseinstellung eine befriedigende Erklärung gibt; man kann die von Schroedersche Erscheinung überall erwarten, wo der Dampfdruck schon lange, bevor das Gleichgewicht erreicht ist, dem Druck der reinen Flüssigkeit nahe kommt. Schliesslich ist auseinander gesetzt worden, dass, im Falle die Flüssigkeit eine Lösung einer nicht flüchtigen Substanz ist, eine ganz andere Erklärung gegeben werden muss.

Amsterdam, Path.-anat. und anorg.-chem. Laboratorium der Universität.

Über die Beweglichkeiten einiger mehrwertigen Kationen im Wasser.

Von

A. Heydweiller.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 9. 14.)

Nachdem durch die klassischen Untersuchungen von W. Hittorf und F. Kohlrausch für eine grosse Anzahl von Ionen die Beweglichkeiten aus den Überführungszahlen und den Leitfähigkeiten in grosser Verdünnung im Wasser bestimmt sind, vereinfachen sich diese Bestimmungen für weitere Ionen dadurch, dass man ihre Leitfähigkeiten in Verbindung mit andern Ionen von bekannter Beweglichkeit untersucht.

F. Kohlrausch hat dieser Aufgabe eine ganze Reihe von Arbeiten gewidmet, von denen die wichtigsten aus der letzten Zeit unten angeführt sind[1]).

Die Schwierigkeiten dieses Verfahrens liegen in der Unsicherheit der Extrapolation der Äquivalentleitfähigkeiten auf unendliche Verdünnung, und diese ist bedingt durch die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels, des Wassers, sowie durch die chemische Einwirkung des Wassers und seiner unvermeidlichen Verunreinigungen (Kohlensäure) auf die gelösten Salze[2]). Diese Schwierigkeiten treten besonders bei mehrwertigen Ionen hervor.

Zu Untersuchungen über physikalische Eigenschaften der Ionen bedurfte ich einer annähernden Kenntnis von Ionenbeweglichkeiten, namentlich mehrwertiger Kationen, die bis dahin noch nicht bestimmt waren, wobei es mir nur auf mässige Genauigkeit (einige Prozent) ankam. Ich habe versucht, diese Werte mit Hilfe der an konzentriertern Lösungen (0·5—4-äquiv.-norm.) bestimmten Leitfähigkeiten in folgender Weise abzuleiten:

---

[1]) F. Kohlrausch, Ges. Abh. Leipzig 1911, Bd. II, S. V. Nr. 166, 174, 175, 178, 189, 191.

[2]) Vgl. hierzu S. Arrhenius, Meddel. Nobelinst. 2, Nr. 42.

Wie F. Kohlrausch schon vor langer Zeit gezeigt hat, erhält man bei Elektrolyten mit wenigstens einem einwertigen Ion für die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der Konzentration eine besonders einfache Form, wenn man statt der räumlichen Konzentration m (Zahl der g-Äquivalente im Liter Lösung) die sogenannte „lineare" Konzentration $\sqrt[3]{m} = m^{1/3}$ einführt. Mit dieser linearen Konzentration als Abszisse und der Äquivalentleitfähigkeit als Ordinate erhält man für Elektrolyte der genannten Art innerhalb weiter Konzentrationsgrenzen nahezu geradlinige Kurven von ganz schwacher und wechselnder Krümmung.

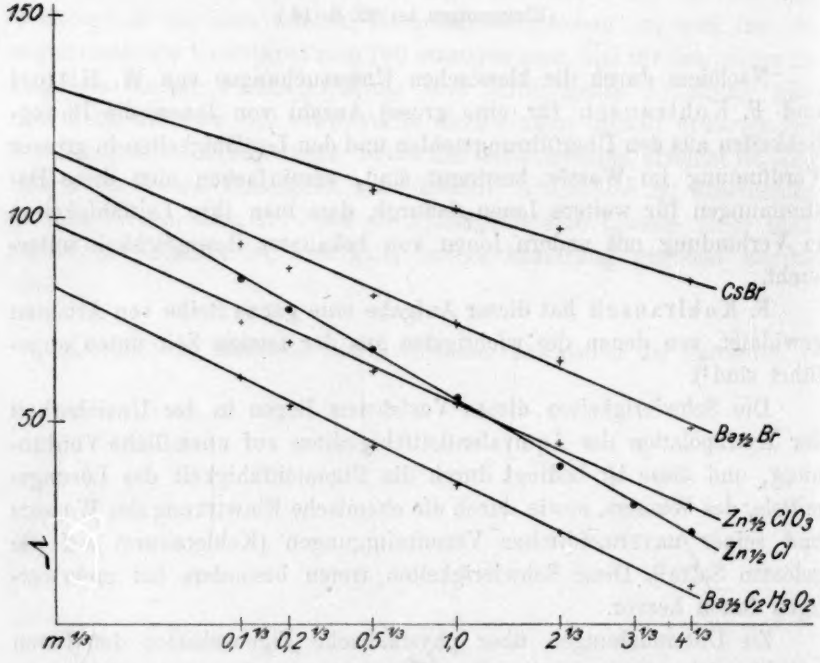


Fig. 1.

Insbesondere lässt sich durch die Werte der Äquivalentleitfähigkeiten für die Konzentrationen $m = 0{\cdot}5$, 1, 2 und 4 leicht eine Gerade hindurchlegen, die erfahrungsgemäss die Ordinatenachse in einem Punkte schneidet, der dem Werte Λ_0 der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ziemlich nahe liegt.

Einige Beispiele auf der vorstehenden Kurventafel 1 für Elektrolyte, deren Λ_0 bekannt ist, mögen das erläutern; sie sind ganz beliebig herausgegriffen und durchaus typisch; ausgesprochene Ausnahmen von

der Regel lassen auf abnorme Verhältnisse, starke Hydrolyse oder Komplexionenbildung schliessen, wie z. B. Zinntetrachlorid und die Halogensalze des Kadmiums solche Ausnahmen bilden.

Nachstehend sind unter Λ_0 die aus Kohlrauschs Werten der Ionenbeweglichkeiten, unter Λ_0' die aus der graphischen Darstellung sich ergebenden Äquivalentleitfähigkeiten für die fünf in Fig. 1 enthaltenen Salze angegeben; alle Werte sind auf die Temperatur 18° bezogen.

	$CsBr$	$Ba_{1/2}Br$	$Zn_{1/2}Cl$	$Zn_{1/2}ClO_3$	$Ba_{1/2}C_2H_3O_2$
Λ_0	135	122	111·5	101	90
Λ_0'	132	116	112	98	83

Die Differenz $\Lambda_0 - \Lambda_0'$ bei den beiden Baryumsalzen ist ungewöhnlich gross und stellt so ziemlich das Maximum der vorkommenden Abweichungen dar. In weitaus den meisten Fällen bleiben sie unterhalb 3 %, so dass man auf dem angegebenen Wege für viele Zwecke brauchbare Näherungswerte erhält.

Freilich wird es sich dabei mit Rücksicht auf die im allgemeinen eintretende stufenweise Dissociation bei mehrwertigen Ionen nicht um wahre Beweglichkeiten handeln, aber doch um Werte, bei denen sich die Äquivalentgrenzleitfähigkeiten der Salze additiv aus denen der Bestandteile ergeben. Eine Kontrolle für die Anwendbarkeit dieser Additionsregel liefert die Übereinstimmung der Werte für dasselbe Kation aus seinen Verbindungen mit verschiedenen Anionen, wie sie im folgenden durchgeführt ist.

Ich habe versucht, auf diesem Wege die hier in Frage kommenden Beweglichkeiten für die nachstehenden Kationen zu bestimmen:

$Be_{1/2}$, $Al_{1/3}$, $Cr_{1/3}$, $Mn_{1/2}$, $Fe_{1/2}$, $Fe_{1/3}$, $Ni_{1/2}$, $Co_{1/2}$, $La_{1/3}$, $Sm_{1/3}$, $Th_{1/4}$

und zwar aus ihren Verbindungen mit einem oder mehrern der Anionen Cl, Br, NO_3, ClO_3.

Fig. 2 bringt als Beispiel die der Fig. 1 entsprechende graphische Darstellung für vier Kobaltsalze; Tabelle 1 die sämtlichen auf gleiche Weise erhaltenen Werte der Äquivalentgrenzleitfähigkeiten Λ_0 bei 18°, während Tabelle 2 die daraus durch Abzug der Anionenbeweglichkeiten nach F. Kohlrausch, und zwar (aus binären Elektrolyten abgeleitet):

61·7 für NO_3, 65·5 für Cl, 67 für Br, 55 für ClO_3

erhaltenen „Kationenbeweglichkeiten“ wiedergibt.

Die Übereinstimmung der letztern und damit die Prüfung der Additionsregel ist befriedigend ausgefallen, mit Ausnahme des Berylliums,

Tabelle 1.

Λ_0-Werte bei 18°.

	$Be_{1/2}$	$Al_{1/3}$	$Cr_{1/3}$	$Mn_{1/2}$	$Fe_{1/2}$	$Fe_{1/3}$	$Ni_{1/2}$	$Co_{1/2}$	$La_{1/3}$	$Sm_{1/3}$	$Th_{1/4}$
NO_3	95	102	107	106		123	106	104	111·5	115	
Cl	88	106	110	109·5	110	126·5	110	108			89
Br			112	111	113		112	111			
ClO_3							98	98			

Tabelle 2.

Kationenbeweglichkeiten bei 18°.

	$Ba_{1/2}$	$Al_{1/3}$	$Cr_{1/3}$	$Mn_{1/2}$	$Fe_{1/2}$	$Fe_{1/3}$	$Ni_{1/2}$	$Co_{1/2}$	$La_{1/3}$	$Sm_{1/3}$	$Th_{1/4}$
	33·3	40·3	45·3	44·3		61·3	44·3	42·3	49·7	53·5	
	22·5	40·5	44·5	44·0	44·5	61·0	44·5	42·5			23·5
			45·0	44·0	46·0		45·0	44·0			
							43 0	43·0			
Mittel	27·9	40·4	44·9	44·1	45·3	61·2	44·2	43·0			

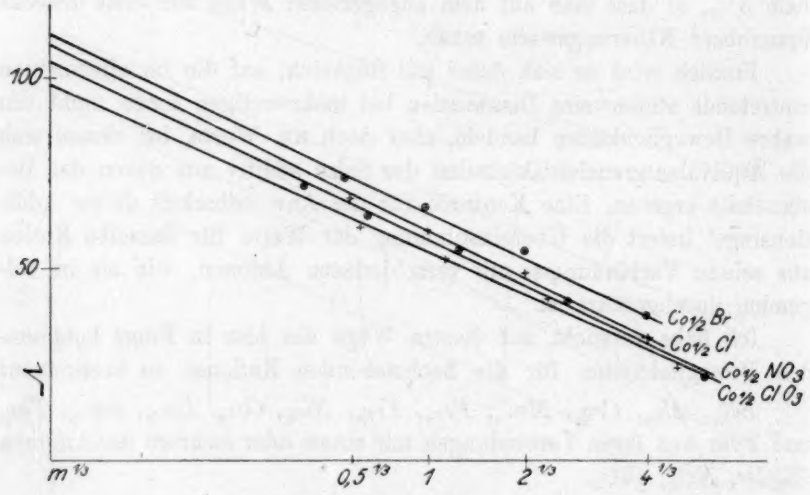


Fig. 2.

bei dem sich ein nicht aufgeklärter grosser Unterschied zwischen den beiden aus dem Nitrat und dem Chlorid abgeleiteten Werten ergab.

Zu bedenken ist allerdings noch, dass die Beweglichkeiten einwertiger Ionen sich aus Verbindungen mit mehrwertigen Ionen meist um einige Prozente höher ergeben, als aus Verbindungen mit einwertigen[1]).

Einige der vorstehenden Zahlen lassen sich an andern Beobach-

[1]) Vgl. F. Kohlrausch, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 343 (1907); Ges. Abh. II, 1119.

tungen prüfen. Sie waren bereits abgeleitet, als mir eine Arbeit von Herrn W. Althammer[1]) zu Gesicht kam, der die Beweglichkeiten von *Mn*, *Ni*, *Co* aus Messungen der Überführungszahlen und der Leitfähigkeiten direkt bestimmt hat.

Herr Althammer findet für diese Beweglichkeiten bei 25° aus den Verbindungen mit *Cl*, *Br*, *J* folgende Werte:

	$Mn_{\frac{1}{2}}$	$Ni_{\frac{1}{2}}$	$Co_{\frac{1}{2}}$
Cl	50·7	50·1	50·6
Br	51·1	51·1	51·4
J	51·3	51·1	50·9
im Mittel	51·0	50·8	51·0

während er bei Benutzung von Kohlrauschs Werten der Anionenbeweglichkeiten die etwas kleinern Werte:

im Mittel	49·5	49·9	50·3 findet.

Um diese Werte mit den unserigen vergleichbar zu machen, müssen sie auf gleiche Temperatur reduziert werden. Dazu benutze ich, in Ermanglung experimenteller Werte, Temperaturkoeffizienten, die sich aus den von F. Kohlrausch[2]) abgeleiteten Beziehungen zwischen den Beweglichkeiten und ihren Temperaturkoeffizienten ergeben, und die für das kleine Temperaturintervall von 18 bis 25° jedenfalls ausreichend genau sind. Danach darf man für die nahe gleichen Ionenbeweglichkeiten von $Mn_{\frac{1}{2}}$, $Ni_{\frac{1}{2}}$, $Co_{\frac{1}{2}}$ setzen:

$$l_t = l_{18}[1 + 0{\cdot}246\,(t-18) + 0{\cdot}000\,117\,(t-18)^2],$$

woraus folgt:

$$\frac{l_{25}}{l_{18}} = 1{\cdot}178,$$

und aus meinen Mittelwerten der Tabelle 2 folgt für:

	$Mn_{\frac{1}{2}}$	$Ni_{\frac{1}{2}}$	$Co_{\frac{1}{2}}$
l_{25}	52·0	52·1	50·7

Werte, die nach den vorstehenden Messungen von Althammer in der Tat als für manche Zwecke brauchbare Näherungswerte gelten dürfen — und mehr beanspruchen sie nicht.

Reduziert man in ähnlicher Weise die von mir graphisch bestimmten Äquivalentgrenzleitfähigkeiten von 18 auf 25°, so erhält man z. B. für:

[1]) Diss. Halle 1913.

[2]) Berl. Ber. 1901, 1026; Ges. Abh. II, 958; Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 129 (1908); Ges. Abh. II, 1151.

	$Co_{1/2}NO_3$	$Ni_{1/2}NO_3$	$Cu_{1/2}NO_3$	$La_{1/3}NO_3$	
Λ_0	120·9	122·8	124·7	129·2	bei 25°

während Beobachtungen von Franke[1]) für die ersten drei Salze und Muthmann[2]) für das letzte bei der Konzentration $m = 0{\cdot}001$ ergeben:

$\Lambda_{0{\cdot}001}$	118·6	120·8	122·5	126·5	bei 25°

Die nahe konstante Differenz der beiden Zahlenreihen gibt auch eine gewisse Gewähr für die Brauchbarkeit der obern und damit unseres Extrapolationsverfahrens.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 463 (1895).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1829 (1898).

Rostock, Physikalisches Institut, Juli 1914.

Zur Thermodynamik der Normalelemente.

(Sechste Mitteilung.)

Von

Ernst Cohen und W. D. Helderman.

(Eingegangen am 27. 7. 14.)

1. Die soeben erschienene, interessante Mitteilung von Herrn von Steinwehr[1]): „Über die theoretische Lösungswärme des Hydrats $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ und die E. K. des Westonschen Normalelements", veranlasst uns zu folgenden Bemerkungen, da sich in jene Arbeit einige Irrtümer eingeschlichen haben, die die Feststellung des wahren Tatbestandes trüben.

2. Auf Seite 251 seiner Abhandlung berechnet Herr von Steinwehr die Wärmetönung (bei 18°) der Amalgamzerlegung, die in der Westonschen Kette eine Rolle spielt, mittels der aus Cohens Messungen abgeleiteten Gleichung:

$$(E_c)_{18^0} = (0{\cdot}0515 + 291 . 0{\cdot}000233)\, 46105 \text{ kal.}$$

und findet dafür — 5551 kal. Hier hat sich, wovon man sich leicht überzeugen kann, ein Rechenfehler eingeschlichen. Die Berechnung liefert tatsächlich den Wert — **5500** kal.

Infolge dessen ist der von Herrn von Steinwehr gefundene Wert für die chemische Energie (+ 47201) bei 18° auf + **47252** kal. zu bringen. Auf elektrischem Wege findet er + **47427** kal.

Seine Untersuchung ergibt somit als Gesamtresultat, dass zwischen beiden Zahlen eine Differenz von **175** kal. vorliegt, während er selbst 226 kal. angibt. Die Übereinstimmung ist somit eine noch etwas bessere, als er selbst glaubte.

3. Soll dieses Ergebnis mit Cohens vor 15 Jahren erhaltenen Resultaten[2]) verglichen werden, so ist zu beachten, dass derselbe seinen Berechnungen damals den heute antiquierten Jahnschen Wert der Watt-Sekunde 0·2362 kal. zugrunde legte, der nunmehr durch die Zahl 0·2389 zu ersetzen ist. Ferner ist der Wert von F, wie Herr von Steinwehr mit Recht betont, heute nicht mehr auf 96540, sondern auf 96494 zu setzen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 229 (1914).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 612 (1900).

4. Führt man diese modernen Ergebnisse in die Berechnung ein, so erniedrigt sich der von Cohen 1900 gefundene Wert (+ 47286) für die auf kalorimetrischem Wege ermittelte chemische Energie der Westonschen Kette bei 18° auf:

$$-5500 + (219900 - 175000) + 7822 = +\mathbf{47222} \text{ kal.}$$

während Herr von Steinwehr dafür + **47252** kal. fand.

Die Übereinstimmung lässt somit nichts zu wünschen übrig.

5. Im vorbeigehen sei hier darauf hingewiesen, dass Herr von Steinwehr für die Wärmetönung bei 18° des Vorgangs:

$$CdSO_4 + \frac{^8/_3}{m - ^8/_3}(CdSO_4 . m\, H_2O) = \frac{m}{m - ^8/_3} CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$$

mittels seiner eigenen Bestimmungen den Wert + **7852** kal. findet, während Cohen dafür, unter Zugrundelegung der Holsboerschen[1]) Daten + **7822** kal. gefunden hat. Während also die Holsboerschen Messungen zu ungenau waren, um die theoretische Lösungswärme des $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ hinreichend genau festzulegen, muss die Genauigkeit derjenigen seiner Messungen, die hier eine Rolle spielen, als vollkommen ausreichend betrachtet werden. Die Differenz (30 kal.) ist etwa 0·6 Promille des Gesamtbetrags der chemischen Energie (47222 kal.).

6. Was die auf elektrischem Wege berechnete chemische Energie (bei 18°) der Kette anbetrifft, so berechnet Herr von Steinwehr unter Zugrundelegung des neuesten Wertes $E_{20} = 1{\cdot}01830$ Volt und der Jaeger und Wachsmuthschen Gleichung:

$$E_t = E_{20} - 0{\cdot}000038\,(t - 20) - 0{\cdot}00000065\,(t - 20)^2$$

deren Wert auf + **47427** kal.

Während also bei ihm eine Differenz von (47427 — 47252) = **175** kal. vorliegt, ist dieselbe nach Cohens frühern Berechnungen (47427 — 47222) = **205** kal.

7. Der Passus in Herrn von Steinwehrs Arbeit (S. 254), „dass die Differenz zwischen kalorimetrisch und elektrisch berechneter Energie nach meiner (Steinwehrs) Berechnung bei 18° nur 226 statt wie bei Cohen 378 kal. beträgt", dürfte nach obigem hinfällig werden.

8. Da bei der Berechnung der chemischen Energie der Westonschen Kette die Bildungswärmen des Kadmiumsulfats (219900 kal.), sowie die des Merkurosulfats (175000 kal.) eine Rolle spielen, könnte man geneigt sein, die heute noch vorliegende Differenz von 175 kal. auf eine Unsicherheit in der Bestimmung dieser grossen kalorischen Werte zu schieben.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 691 (1902).

Zweifelsohne ist eine Revision jener kalorimetrischen Daten sehr erwünscht, aber es liegen auch nach andern Richtungen mehrere Gründe vor, das Problem als noch lange nicht gelöst zu betrachten.

Die Sachlage ist nämlich eine ganz andere geworden, seitdem wir durch Bijls Untersuchungen[1]) genauer orientiert sind über das elektromotorische Verhalten von Kadmiumamalgamen verschiedener Konzentration. Ausserdem wird sich zeigen, dass auch den Erfahrungen Rechnung zu tragen ist, die Ernst Cohen, Helderman und Moesveld in ihren Untersuchungen über die Metastabilität der Metalle als Folge von Allotropie mitgeteilt haben.

9. Bei der Berechnung der Wärmetönung, die eintritt, wenn dem Kadmiumamalgam des Westonschen Elements 1 g-Äquivalent Kadmium entzogen wird, wurden sowohl von Cohen wie von Herrn von Steinwehr die elektrischen Messungen benutzt, die Cohen seinerzeit bei 0 und 25° an einer Kette angestellt hatte, die nach dem Schema:

Cd	Kadmiumsulfatlösung von beliebiger Konzentration	*Cd*-Amalgam 14·3 Gew.-%

zusammengesetzt war.

Hulett[2]) hat nun vor einigen Jahren mit Recht über das betreffende Amalgam bemerkt, dass „from the work of H. C. Bijl it appears that this is very near to the composition which forms only a solid phase at 25°, and is surely not two-phase below this temperature". Heute müssen wir somit sagen, dass es nicht statthaft ist, die betreffende Wärmetönung aus den im Jahre 1900 von Cohen ausgeführten elektrischen Messungen an diesem Elemente zu berechnen, wie es früher von Cohen und nun wiederum von Herrn von Steinwehr getan wurde.

10. Die nachstehenden Betrachtungen ergeben unter Heranziehung des bereits heute vorliegenden Versuchsmaterials, dass neue Untersuchungen erfordert werden zur definitiven Lösung des Problems.

Die Komplikationen, die die Verwendung eines Kadmiumamalgams bei der Berechnung der chemischen Energie des Westonschen Elements (z. B. bei 18°) zur Folge hat, lassen sich ausschalten, falls man folgende Kombination ins Auge fasst:

Cd	$CdSO_4$-Lösung von beliebiger Konzentration	*Cd*-Amalgam x Gew.-%	$CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ in seiner bei $t°$ gesättigten Lösung	Hg_2SO_4	*Hg*.

Hulettsche Kette (H. K) — Westonsche Kette (W. K.)

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 641 (1902).

[2]) Trans. Amer. Electrochem. Soc. **15**, 435 (1909).

Es sei $t = 18^0$. Ferner sei bemerkt, dass die E. K. der H. K. unabhängig ist von der Konzentration der sich darin befindlichen Kadmiumsulfatlösung.

Wird nun die E. K. bei t^0, sowie der Temperaturkoeffizient der beiden Ketten bei demselben Werte von x richtig bestimmt, so muss für die chemische Energie der Gesamtkette (die einer Westonschen Kette entspricht, die statt eines Kadmiumamalgampols einen solchen aus reinem Kadmium besitzt) bei t^0 unabhängig von dem Werte von x stets derselbe Wert gefunden werden. Wir wollen nunmehr untersuchen, in wiefern dies tatsächlich der Fall ist.

11. Der Berechnung legen wir die folgenden Daten zugrunde (t ist stets 18^0):

$$x = 14{\cdot}3 \text{ Gew.-}\% \; Cd,$$

$$E_{18^0} = 1{\cdot}018374 \text{ Volt nach von Steinwehr}^1),$$

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{\text{W. K. } 18^0} = -0{\cdot}0000354 \text{ (Temperaturformel von Jaeger und Wachsmuth}^2)),$$

$$E_{\text{H. K. } 18^0} = 0{\cdot}0515 \text{ Volt (Ernst Cohen; von Steinwehr)},$$

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{\text{H. K. } 18^0} = -0{\cdot}000233 \text{ (Ernst Cohen; von Steinwehr)}.$$

Hieraus ergibt sich für die chemische Energie der Gesamtkette bei 18^0:

$$E_c = (1{\cdot}069874 + 291\,.\,0{\cdot}0002684)\,46105 = \mathbf{52927} \text{ kal.}$$

$$x = 12{\cdot}5 \text{ Gew.-}\% \; Cd,$$

$$E_{\text{W. K. } 18^0} = 1{\cdot}018374 \text{ Volt nach von Steinwehr},$$

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{\text{W. K. } 18^0} = -0{\cdot}0000354 \text{ (Temperaturformel von Jaeger und Wachsmuth}^2)),$$

$$E_{\text{H. K. } 18^0} = 0{\cdot}052238 \text{ (Hulett}^3)),$$

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{\text{H. K. } 18^0} = -0{\cdot}000244 \text{ (Hulett}^3),$$

Daraus berechnet man:

$$E_c = (1{\cdot}07061 + 291\,.\,0{\cdot}0002794)\,46105 = \mathbf{53109} \text{ kal.}$$

$$x = 10 \text{ Gew.-}\% \; Cd,$$

$$E_{\text{W. K. } 18^0} = 1{\cdot}018374 \text{ (nach von Steinwehr}^1),$$

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{\text{W. K. } 18^0} = -0{\cdot}0000354 \text{ (Temperaturformel von Jaeger und Wachsmuth}^2)),$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 229 (1914).

[2]) Wied. Ann. **59**, 575 (1896).

[3]) Trans. Amer. electrochem. Soc. **15**, 435 (1909).

$E_{\text{H. K. } 18^0} = 0{\cdot}05217$ (nach Hulett[1]),

$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{\text{H. K. } 18^0} = -0{\cdot}0002437$ (nach Hulett[1]),

Hieraus ergibt sich:

$$E_c = (1{\cdot}070544 + 291 \,.\, 0{\cdot}0002791)\,46105 = \mathbf{53102} \text{ kal.}$$

12. Unter Zugrundelegung der von von Steinwehr benutzten kalorischen Daten berechnet sich die chemische Energie der Gesamtkette bei 18° auf:

$$E_c = 219900 - 175000 + 7852 = \mathbf{52752} \text{ kal.}$$

13. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Resu tate

Tabelle 1.

Chemische Energie der Westonschen Kette mit *Cd*-Elektrode (18°).

		Differenz
Berechnet mittels der H. K. mit 14·3 Gew.-% Amalgam	52927 kal.	175 kal.
„ „ „ „ „ 12·5 „ „	53109 „	357 „
„ „ „ „ „ 10 „ „	53102 „	350 „
„ aus kalorischen Daten (*Cohen, von Steinwehr*)	52752 „	—

Die zweite Kolumne enthält die Werte der Differenzen zwischen der aus kalorischen, bzw. aus elektrischen Messungen berechneten chemischen Energie. Nur die mittels der H. K., welche 10, bzw. 12·5 Gew.-% Kadmiumamalgam enthalten, gefundenen Werte der chemischen Energie sind unabhängig von der Konzentration des Amalgams, wie es die Theorie verlangt, so dass sich hier ganz unzweideutig ergibt, dass die Verwendung der Daten, welche sich auf H. K. mit 14·3 Gew.-% Amalgam beziehen, unzulässig ist.

Dass Herr von Steinwehr und auch Cohen bei 18° eine nur geringe Differenz zwischen den auf verschiedenen Wegen bestimmten Werten der chemischen Energie der Westonschen Kette gefunden haben, ist somit einer zufälligen Kompensation verschiedenartiger Fehler zuzuschreiben.

14. Der heutige Tatbestand lässt sich kurz so beschreiben: Die chemische Energie der Westonschen Kette (mit 12·5, bzw. 10 Gew.-% Amalgamelektrode) (bei 18°) auf elektrischem Wege bestimmt, unter Heranziehung der von Jaeger und Wachsmuth aufgestellten Temperaturformel, sowie der von Hulett gegebenen Daten, ist etwa 350 kal. höher als die von Cohen und von von Steinwehr auf kalorimetrischem Wege ermittelte.

[1]) Trans. Amer. electrochem. Soc. **15**, 435 (1909).

15. Bereits vor längerer Zeit haben wir eine neue Untersuchung in Angriff genommen, um den noch vorliegenden Abweichungen auf die Spur zu kommen; wir hoffen, darüber später zu berichten. Hier sei nur auf einen wichtigen Punkt hingewiesen, der bisher nicht berücksichtigt werden konnte.

Die oben genannten Untersuchungen von Ernst Cohen, Helderman und Moesveld über die Metastabilität der Metalle als Folge von Allotropie[1]) haben u. a. ergeben, dass auch das auf galvanischem Wege aus seinen Lösungen abgeschiedene Kadmium bei gewöhnlicher Temperatur ein metastabiles Gebilde ist. So konnte z. B. nachgewiesen werden, dass das Kadmium der Hulettschen Kette bei gewöhnlicher Temperatur metastabil (γ-Kadmium) ist.

Die auf elektrischem Wege berechneten Wärmetönungen in der Westonschen Kette mit *Cd*-Elektrode, die in unserer Tabelle 1 verzeichnet sind, beziehen sich somit auf Ketten, in denen das (metastabile) γ-Kadmium den negativen Pol bildet.

Anderseits liegen den kalorischen Daten, mittels derer die Zahl 52752 kal. (Tabelle 1) berechnet wurde, die Messungen von Julius Thomsen[2]) zugrunde. Über das von ihm zu seinen kalorimetrischen Messungen benutzte Kadmium (metallicum) äussert er sich in folgenden Worten: „Das Metall wurde in Plattenform angewendet . . .". Es handelt sich hier somit um Material, das sich von dem in den betreffenden Ketten vorhandenen darin unterscheidet, dass es nicht quantitativ aus (metastabilem) γ-Kadmium besteht, sondern gleichzeitig eine gewisse Menge der andern Modifikationen des Kadmiums enthielt. Die Wärmetönung, die die Auflösung in *HCl* des von Thomsen verwendeten Metalls begleitet (und welche er seinen thermochemischen Daten zugrunde legte), wäre dann eine geringere als die des in den betreffenden Ketten vorhandenen γ-Kadmiums. Diese Tatsache würde dann ohne weiteres erklären, dass die auf elektrischem Wege ermittelte chemische Energie der Westonschen Ketten (bei 18°) stets eine grössere sein muss als die, welche aus Thomsens kalorischen Daten berechnet ist.

Eine strenge Berechnung auf Grund der heute vorliegenden Daten lässt sich nicht ausführen, da wir nicht wissen, welche Mengen der verschiedenen Modifikationen in dem von Thomsen verwendeten Material vorhanden waren.

Wir hoffen, auf diesen Punkt später zurückzukommen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 419 (1913); **87**, 409, 431 (1914); Proc. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **16**, 485 (1913); **17**, 54, 122 (1914).

[2]) Thermochemische Untersuchungen, Leipzig **3**, 277 (1883).

Zusammenfassung.

Es wurde in der vorliegenden Mitteilung nachgewiesen:

1. dass nach Korrektion eines Rechenfehlers, der sich in der oben genannten Abhandlung von Herrn von Steinwehr befindet, die Übereinstimmung zwischen der auf kalorimetrischem Wege ermittelten chemischen Energie der Westonschen Kette bei 18° und der durch elektrische Messungen bestimmten eine noch etwas bessere ist, als Herr von Steinwehr aus seinen eigenen Zahlenwerten abgeleitet hat.

2. dass, falls man einige, von Herrn von Steinwehr ausser acht gelassene Umstände in Betracht zieht, die von Ernst Cohen vor fünfzehn Jahren (unter Heranziehung der von Holsboer bestimmten Verdünnungswärmen der betreffenden Kadmiumsulfatlösungen) gefundene Differenz zwischen der auf kalorischem, bzw. elektrischem Wege ermittelten chemischen Energie der Westonschen Kette bei 18° fast identisch ist mit der nunmehr von Herrn von Steinwehr bestimmten.

3. dass die Art und Weise, in der früher Cohen, jetzt auch Herr von Steinwehr die chemische Energie aus kalorischen Daten ermittelt hat, auf Grund der Untersuchungen von Bijl unzulässig ist.

4. dass die Metastabilität des Kadmiums als Folge von Allotropie bei neuen Untersuchungen in Betracht zu ziehen ist.

5. dass neue Experimentaluntersuchungen erfordert werden zur Lösung des oben behandelten Problems.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium,
im Juli 1914.

Die Lösungsgeschwindigkeit molekularer Schichten.

Von

Georg v. Hevesy und Elisabeth Róna.

(Eingegangen am 16. 9. 14.)

Die Auflösungsgeschwindigkeit endlicher Schichten lässt sich quantitativ verfolgen, wenn man den Vorgang der Auflösung in zwei Teilvorgänge zerlegt; der eine dieser besteht in der Entstehung einer gesättigten Lösungsschicht in der Umgebung der festen Oberfläche, der andere ist ein Diffusionsvorgang aus dieser Grenzschicht in die Flüssigkeit[1]).

Die Lösungsgeschwindigkeit (L. G.) wird dargestellt durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\delta} OF(c_0 - c),$$

wo δ die Dicke der Grenzschicht, F einen Proportionalitätsfaktor, D den Diffusionskoeffizienten, O die Oberfläche, c_0 die Sättigungskonzentrationen, c die Konzentration der Lösung bedeutet.

Die Auflösung wird demnach umso schneller erfolgen, je grösser die Oberfläche, je geringer die Dicke der Grenzschicht, d. h. je grösser die Rührgeschwindigkeit ist, je grösser die Diffusionsgeschwindigkeit der beteiligten Moleküle, je weiter die Lösung vom Sättigungszustand entfernt ist; ferner zeigt die Formel einen Parallelismus zwischen Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit.

Wie Nernst und Brunner[2]) gezeigt haben, gelten diese Überlegungen allgemein für heterogene Reaktionen.

Wie der Lösungsvorgang molekularer Schichten, die wir auch als unendlich dünne Schichten bezeichnen könnten, verläuft, und wie weit hier die obige einfache Gesetzmässigkeit erfüllt ist, wird in der vorliegenden Mitteilung besprochen.

Die Herstellung unendlich dünner Schichten.

Bekanntlich lässt sich eine unendlich dünne Schicht radioaktiver Metalle, bzw. deren Oxyde, die sich als sogenannter aktiver Niederschlag

[1]) Noyes und Whitney, Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 689 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 52 und 56 (1904).

äussert, einfach darstellen; beim Zerfall der gasförmigen Emanationen entstehen metallische Produkte, Isotope[1]) des Poloniums, Bleis, Wismuts und Thalliums, die sich in der Luft schwebend allmählich ablagern; durch Anwendung eines elektrischen Feldes lässt sich dieser Ablagerungsvorgang wesentlich beschleunigen. Wir bedienten uns bei unsern Versuchen eines Radiothorpräparats[2]), das eine beständige Quelle von Thoriumemanation bildet, und der aktive Niederschlag, den die Emanation liefert, wurde auf einer Quarzfläche von 1·6 cm Durchmesser gesammelt. Da das erste Zerfallsprodukt der Emanation, das *Th A*, sehr schnell zerfällt (Halbwertszeit $^1/_7$ Sek.), so war unsere Quarzplatte von einem Gemisch *Th B* (Bleiisotop) und *Th C* (Wismutisotop) bedeckt. Eine einfache Rechnung ergibt als die Gesamtmasse des Niederschlags $5 . 10^{-11}$ g, dessen etwa 90 % aus *Th B* und 10 % aus *Th C* besteht. Um unsere Fläche ganz mit einer Molekularschicht Blei zu bedecken, wären $2 . 10^{-6}$ g erforderlich, also 50000 mal so viel, wie tatsächlich vorhanden war; so können wir mit Recht unsere Oberfläche als mit Blei und Wismut unendlich dünn bedeckte betrachten.

Die Ermittlung der Lösungsgeschwindigkeit geschah folgendermassen: Die Quarzplatte liess man nach Unterbrechung der Aktivierung mehrere Stunden lang stehen, bis sich das radioaktive Gleichgewicht eingestellt hatte, und bestimmte dann ihre β-Aktivität, die ein relatives Mass der vorhandenen *Pb*- und *Bi*-Mengen bildet; dann brachte man die Platte in ein glockenförmiges, mit Abflussrohr und Hahn versehenes Gefäss und liess nach dem Ablauf einer bestimmten Zeit die 100 ccm Flüssigkeit, die sich im Gefäss befanden, ausfliessen. Man sorgte für konstante Rührgeschwindigkeit, und erst wie sich diese eingestellt hatte, wurde die Platte der Lösung zugesetzt.

Die ϑ-Aktivität der so behandelten Quarzplatte haben wir dann 15 Minuten nach dem Beenden des Versuchs und zu verschiedenen spätern Zeitpunkten wieder gemessen, aus der Änderung der Aktivität mit der Zeit konnten wir so auf die vorhandenen *Bi*- wie *Pb*-Mengen schliessen und feststellen, wieviel Prozent der letztern in Lösung gegangen ist.

---

[1]) Als isotop bezeichnet man chemisch untrennbare Elemente, welche trotz verschiedenen Atomgewichts an dieselbe Stelle des periodischen Systems einzuordnen sind.

[2]) Wir möchten auch an dieser Stelle der Firma Knöfler & Co., die uns das vorzüglich emanierende Radiothorpräparat zur Verfügung gestellt hat, unsern verbindlichsten Dank aussprechen.

Die Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit.

Die Untersuchung beschränkte sich auf die Feststellung des Einflusses:

1. der Säurekonzentrationen der Lösung,
2. der Viskosität,
3. der Rührgeschwindigkeit,
4. der Zeit

auf die Lösungsgeschwindigkeit der molekularen Schicht und endlich auf den Einfluss von vorhandenen Isotopen des betreffenden Elementes in der Lösung.

In der Tabelle 1 sind die Prozente von *Bi* und *Pb* (Isotope) zusammengestellt, die unter denselben Versuchsbedingungen in 60 Sekunden in HNO_3 in Lösung gehen.

Tabelle 1.

In 60 Sekunden in Lösung gegangen.

	In Wasser	In 10^{-5}-norm. HNO_3	In 10^{-4}-norm. HNO_3	In 10^{-3}-norm. HNO_3	In 10^{-2}-norm. HNO_3	In 10^{-1}-norm. HNO_3	In 1-norm. HNO_3
Wismutisotop (*Th C*)	37%	38%	35%	61%	72%	77%	78%
Bleiisotop (*Th B*)	60%	61%	60%	80%	81%	83%	84%

Die Lösungsgeschwindigkeit ist in $^1/_{10000}$-norm. Säure dieselbe wie in Leitfähigkeitswasser, wächst jedoch bei weiterer Vergrösserung der Säurekonzentration und beträgt in 1-norm. Säure etwa das Zweifache des obigen Wertes. Bekanntlich lösen sich die Wismutisotopen im Wasser kolloidal, und aus Diffusionsversuchen wurde der Schluss gezogen, dass in $^1/_{1000}$-norm. Lösungen jedoch bereits elektrolytische Lösungen vorliegen[1]). Es liegt nahe, die plötzliche Zunahme der L. G. mit dieser Erscheinung in Zusammenhang zu bringen. Sehen wir aus diesem Grunde von den ganz verdünnten Säurekonzentrationen ab, so finden wir auch bei unsern molekularen Schichten eine Zunahme der L. G. mit zunehmender Säurekonzentration.

Die L. G. endlicher Schichten hängt unter anderem von der Diffusionsgeschwindigkeit der beteiligten Produkte ab. Um eine Änderung der letzterwähnten Grösse zu bewirken, setzten wir der Salpetersäure Glycerin zu, was eine wesentliche Vergrösserung der Viskosität und entsprechende Verminderung der Diffusibilität der *H*- und andern beteiligten Ionen bewirkte ohne anderweitig die Versuchsverhältnisse zu

[1]) F. Paneth, Kolloid-Zeitschr. **13**, 1 und 297 (1913); G. v. Hevesy, Phys. Zeitschr. **14**, 1209 (1913).

ändern. Die Folge des Glycerinzusatzes war, wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, eine beträchtliche Verminderung der Lösungsgeschwindigkeit.

Tabelle 2.

	In Lösung gegangen in $^1/_{1000}$-norm. HNO_3	In Lösung gegangen in $^1/_{1000}$-norm. HNO_3. 25% Glycerin enthaltend
Wismutisotop	61%	52%
Bleiisotop	80%	73%

Für die Viskosität des Glyceringemisches fanden wir nach der üblichen Ausflussmethode 1·650, die des Wassers 1 gesetzt.

Auch nach mehrstündigem Behandeln mit den stärksten Säuren findet man, dass die Quarzplatte noch etwa 20% ihres ursprünglichen *Th B — Th C*-Belages zurückbehält, es ist eben dieser nicht an der Oberfläche vorhanden, sondern hat seinen Sitz im Quarz, wohin er durch den sogenannten radioaktiven Rückstoss gelangt ist. Ein Teil des aktiven Niederschlags setzt sich in der Form von *Th A* auf die Quarzplatte nieder, nun sendet das *Th A* α-Strahlen aus, das stets einen vom Prinzip der Aktion und Reaktion geforderten „Rückstoss" der Atome zur Folge hat, wodurch ein Teil der aus dem *Th A* entstandenen *Th B*-Atome unter die Quarzoberfläche gelangt. Die Reichweite solcher Rückstossatome beträgt etwa $^1/_{10}$ cm in Luft und dementsprechend weniger als $^1/_{10\,000}$ cm in Quarz; diese geringe Quarzschicht genügt bereits, um den durch Rückstoss hineingetriebenen Anteil vor der Wirkung der Säure zu schützen, wenn auch eine Strahlung, aus der auf seine Anwesenheit geschlossen wird, noch durch diese Schicht hindurch elektroskopisch wirksam ist.

Der Anteil des unter die Oberfläche geratenen aktiven Niederschags hängt von der Zeit und andern Bedingungen der Exposition ab, die wir bei allen unsern Versuchen streng gleich gewählt haben. Der experimentell zu 20% festgestellte, unter der Quarzfläche befindliche Anteil des aktiven Niederschlags wurde bei der Aufstellung der Tabellen nicht berücksichtigt, dessen Zahlen beziehen sich nur auf den „löslichen" Anteil des aktiven Niederschlags.

Die Ermittlung des Einflusses der Rührgeschwindigkeit auf die L.G. stösst auf Schwierigkeiten. Wegen der grossen L.G. molekularer Schichten müssen sich die Versuchszeiten auf wenige Minuten beschränken, und dann wirkt das unvermeidliche Hineintauchen und Herausziehen der Quarzplatte aus der Lösung stets als eine intensive Rührung. Nach unsern Erfahrungen ist der Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die L.G. molekularer Schichten kein wesentlicher.

Der Zusammenhang zwischen Lösungsgeschwindigkeit und Löslichkeit.

Die L. G. endlicher Schichten wächst, wie auch die obige Formel lehrt, mit der Löslichkeit der Substanz; das trifft auch für unendlich dünne Schichten zu, so ist die L. G. der Bleiisotopen grösser als die der Wismutisotopen (Tabelle 1), so in Wasser wie in Salpetersäure entsprechend der grössern Löslichkeit der entsprechenden Bleisalze.

Das Bleisuperoxyd löst sich langsamer als das metallische Blei und Bleioxyd, entsprechend seiner geringern Löslichkeit in HNO_3. Wir erzeugten solche Superoxydschichten[1]) durch die anodische Abscheidung von $ThBO_2$ auf Platin. Unter den Bedingungen, wo 80 % *ThB* in Lösung gingen, lösten sich nur 20 % $ThBO_2$. Nun sind die Ablösungen von Quarz und Platin nicht unmittelbar vergleichbar, wir verglichen deshalb die L. G. des $ThBO_2$ mit der des gleichfalls auf Platin kathodisch niedergeschlagenen *ThB*, auch hier ging vom letztern mehr in Lösung, wie es aus den Zahlen der Tabelle 3 hervorgeht.

Tabelle 3.

Verhältnisse der in 1 Min. in Lösung gegangenen *ThB* und $ThBO_2$-Mengen.		Verhältnisse der in 1 Min. in Lösung gegangenen *ThC* und $ThCO_2$ (?)-Mengen.	
In 10^{-2}-norm. HNO_3	In 10^{-2}-norm. HNO_3 + 10^{-1}-norm. Oxalsäure	In 10^{-2}-norm. HNO_3	In 10^{-2}-norm. HNO_3 + 10^{-1}-norm. Oxalsäure
4·0	0·76	3·1	0·75

Man sieht auch, dass bei der Gegenwart eines Reduktionsmittels wie Oxalsäure, der grosse Unterschied zwischen den Lösungsgeschwindigkeiten der kathodisch und anodisch abgeschiedenen Bleiisotopen und auch der der Wismutisotopen völlig verschwindet, entsprechend der leichten Löslichkeit der Superoxyde in oxalsaurer Lösung. Die Ermittlung der L. G. erlaubt auch den Nachweis, dass beim Zerfall des *ThB*-Atoms der $ThBO_2$-Verbindung nicht etwa *ThC* und O_2 entsteht, sondern ein sehr schwerlösliches Oxyd (Superoxyd?) des Wismutisotops.

In der neuern Entwickung der Elektrochemie wird den Reaktionen, die sich zwischen den Abscheidungsprodukten und dem Elektrodenmaterial abspielen, besondere Aufmerksamkeit gewidmet, die Untersuchung der L. G. der elektrolytisch abgeschiedenen Radioelemente bietet eine einfache Möglichkeit, diesen experimentell schwer zugänglichen Problemen näher zu treten, so konnte im Falle des Poloniums[2]) bereits nachgewiesen werden, dass dieses mit *Pt* und *Pd* leichter in stabile Verbindungen eingeht als mit Gold.

[1]) Paneth u. Hevesy, Wien. Ber. **122**, 1038 (1913).

[2]) Paneth und Hevesy, Wien. Ber. **123**, 1050 (1913).

Die Beeinflussung der Lösungsgeschwindigkeit durch die Anwesenheit von Isotopen des aufzulösenden Metalls in der Lösung.

Isotope Atome vertreten einander in ihren elektrochemischen Reaktionen völlig[1]), nun ist die Auflösung eines Metalls gewissermassen die Umkehrung seiner elektrolytischen Abscheidung, und so ist zu erwarten, dass sich *Th B* ebenso wenig in Salpetersäure, die mit $Pb(NO_3)_2$ gesättigt ist, auflösen wird, wie es Blei tut.

Bevor wir das Verhalten einer molekularen Schicht beim Auflösen in einer Lösung, welche sein Isotop bereits aufgelöst enthält, besprechen, wollen wir erst den Vorgang, der zwischen einer festen Phase und ihrer gesättigten Lösung stattfindet, näher erörtern. Ebenso wie wir den Gleichgewichtszustand zwischen einer Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampf als einen dynamischen auffassen, d. h. annehmen, dass in der Zeiteinheit sich ebenso viel Dampfmoleküle kondensieren wie die Flüssigkeit verlassen, so fassen wir auch den Gleichgewichtszustand zwischen einer festen Phase und deren gesättigten Lösung dynamisch auf, d. h. wir nehmen an, dass z. B. an der Grenzfläche:

$$PbCl_2 \text{ fest} \mid \text{Wasser gesättigt mit } PbCl_2$$

stets ein dynamischer Austausch der $PbCl_2$-Moleküle der zwei Phasen stattfindet.

Es ist für uns unbedingt erforderlich, die Grössenordnung dieses Ausdrucks zu kennen, denn ist dieser sehr gross, so werden die $ThBCl_2$-Moleküle der festen Phase mit den $PbCl_2$-Molekülen in Austausch treten und eine direkte Auflösung des $ThBCl_2$ vortäuschen.

Eine Beantwortung dieser Frage wäre möglich, wenn wir z. B. eine gesättigte Chlorbleilösung mit festem $PbCl_2$, dessen *Pb*-Atome numeriert oder irgendwie gekennzeichnet wären, ohne dadurch ihre chemischen Eigenschaften zu beeinflussen, schütteln und untersuchen würden, in welcher Phase nunmehr die numerierten Atome sich befinden. Solche ideal gekennzeichneten Atome *Pb* sind dessen radioaktive Isotope (*Th B*, *Ra B*, Akt *B*, *Ra D* usw.). Wir brauchen nur zur Lösung von Bleinitrat, z. B. die von $ThB(NO_3)_2$, zuzusetzen, das *Pb* + *ThB*-Gemisch als Chlorid zu fällen, um ein so „gefärbtes" Bleichlorid zu erhalten. Wenn ursprünglich 1 mg $PbCl_2$ mit einer relativen Einheit verbunden war, so werden wir beim Nachweis dieser relativen Einheit in der gesättigten Lösung darauf schliessen können, dass 1 mg dieser Bleiatome, die ursprünglich in der festen Phase waren, nunmehr in die gesättigte Lösung übergetreten sind und vice versa.

[1]) Hevesy und Paneth, Physik. Zeitschr. 15, 797 (1914).

So gestattet uns die Anwendung radioaktiver Indikatoren, den Austausch von Atomen derselben Art zwischen zwei Phasen zu verfolgen, die „Färbung" der indizierenden Atome ist eine rein radioaktive, wohl ist ihre Masse verschieden von der der indizierten — Isotope haben verschiedene Atomgewichte —, ihre chemischen Reaktionen, worauf es uns ankommt, sind jedoch ganz dieselben [1]).

Um die Austauschgeschwindigkeit zwischen dem festen Chlorblei und seiner gesättigten Lösung zu bestimmen, schüttelten wir 250 mg mit *Th B* indiziertes $PbCl_2$ mit 25 ccm gesättigter reiner Chlorbleilösung im Thermostaten bei 20°. Nach 24 Stunden fanden wir im Mittel — als Mittelwert von 10 Versuchen — 1·2 mg, also $^1/_2$ % des ursprünglich in der festen Phase befindlichen Chlorbleis in der gesättigten Lösung, nach 48 Stunden etwa $^3/_4$ %. Die Chlorbleilösung wurde so dargestellt, dass man eine ursprünglich etwas übersättigte Lösung im Thermostaten abkühlen liess, diese waren demnach völlig gesättigt, immerhin sind die möglichen Fehlerquellen alle bestrebt, den obigen Wert zu gross erscheinen zu lassen, weshalb dieser nur als oberer Grenzwert anzusehen ist.

Die Austauschgeschwindigkeit hängt sehr stark von der mechanischen Konsistenz der festen Phase ab, dasselbe gilt aber auch von der L. G., und so ist es am zweckmässigsten, diese zwei Grössen bei denselben Versuchsbedingungen zu vergleichen. Z. B. lösten sich beim Schütteln von 250 mg desselben Chlorbleies in 1 Stunde bereits 44 % auf, das, da das Flüssigkeitsvolumen 25 ccm betrug, und in dieser Menge 250 mg löslich sind, auch sehr nahe 44 % der Sättigungskonzentration entspricht.

Wir sehen demnach, dass die Austauschgeschwindigkeit der zwei Phasen neben der L. G. gänzlich verschwindet. Wir werden im folgenden sehen, dass im Falle einer molekularen Schicht die Austauschgeschwindigkeit prozentisch ausgedrückt viel grösser wird, jedoch noch immer kleiner bleibt als die L. G., so dass wir eine Verminderung der Lösungsgeschwindigkeit einer Substanz durch die Anwesenheit seines Isotopen in der Lösung noch nachweisen können.

Zu diesem Zwecke haben wir die in Wasser in Lösung gegangenen, auf Quarz gesammelten *Th B*-Mengen mit denen verglichen, die unter

[1]) Diese Überlegungen gelten streng genommen nicht für Diffusionsvorgänge und so auch nicht für den Austausch der Atome in derselben Phase, denn die Diffusionsgeschwindigkeit ist von der Masse abhängig, wenn auch die Abhängigkeit, soweit es sich um feste und flüssige Phasen handelt, eine sehr geringe ist. Vom Standpunkte der Diffusion aus betrachtet, sind nur solche Atome streng ideale Indikatoren, welche mit den indizierten nicht nur isotop sind, sondern auch dieselbe Masse haben wie die letztern. Das allerdings noch wenig aufgeklärte *UY* scheint ein solcher idealer Indikator des UX_1 zu sein.

denselben Bedingungen gleichfalls in einer Stunde in gesättigtem $PbCl_2$ in Lösung gingen. Es zeigte sich nur ein sehr geringer Unterschied, im ersten Fall gingen 79 %, im letztern 75 % in Lösung.

Wir haben dann kürzere Versuchszeiten gewählt, wobei sich die Anwesenheit von Bleiionen in der Lösung auf die L. G. des *Th B* schon stark bemerkbar machte. Diese Versuche wurden mit derselben Anordnung ausgeführt, mit welcher die in Tabelle 1 enthaltenen Zahlen gewonnen worden sind.

Tabelle 4.

Versuchszeit 60 Sekunden.

	In Lösung gegangen in $^1/_{1000}$-norm. HNO_3	In Lösung gegangen in $^1/_{1000}$-norm. HNO_3 ges. mit $Pb(NO_3)_2$
Wismutisotop *Th C*	61 %	64 %
Bleiisotope *Th B*	80 %	67 %

Die Anwesenheit von *Pb*-Ionen in der Lösung vermindert die L. G. des *Pb*-Isotopen, jedoch nicht die des *Bi*-Isotopen. Es ist ein sehr glücklicher Umstand, dass *Th B* und *Th C* gleichzeitig und in derselben Lage auf der Quarzoberfläche vorhanden sind, und wenn trotzdem nur die L. G. des einen beeinflusst wird, so deutet das auf eine spezifische Wirkung des Zusatzes auf das betreffende Element; Glycerin z. B., dessen Wirkung keine auswählende ist, sondern in der Erhöhung der Viskosität der Lösung besteht, beeinflusst (Tabelle 1) die L. G. des *Th B* und *Th C* gleichmässig.

Um festzustellen, ob eine kleine Bleiionenkonzentration die Löslichkeit von *Th B* beeinflusst, haben wir auch Versuche in $^1/_{1000}$-norm. HNO_3 ausgeführt, die an Blei $^1/_{1000}$-norm. waren. Die Versuchszeit betrug hier 40 Sek., auch war die Anordnung eine von der obigen verschiedene. Es wurde für das Verhältnis der in Lösung gegangenen *Pb*- und *Bi*-Mengen gefunden:

$$\left.\begin{array}{rl} \text{in reiner } ^1/_{1000}\text{-norm. } HNO_3 & 1{\cdot}99 \\ \text{in } ^1/_{1000}\text{-norm. } PbNO_3 + ^1/_{1000}\text{-norm. } HNO_3 & 1{\cdot}49 \end{array}\right\}$$

ein noch deutlicher Unterschied.

Wir können aus diesen Versuchen den Schluss ziehen, dass die Austauschgeschwindigkeit zwischen der festen Phase und ihrer gesättigten Lösung im Falle einer molekularen Schicht schon mit der L. G. kommensurabel wird, dass sich jedoch bei kurzen Versuchszeiten noch eine Beeinflussung der L. G. durch die Anwesenheit isotoper Ionen in der Lösung nachweisen lässt.

Anschliessend an die obigen Versuche schien der folgende Versuch von Interesse: Wir setzten einer Lösung von $PbCl_2$ (200 mg), mit *Th B* indiziertes $Pb(NO_3)_2$ (200 mg) zu, liessen dann einen Teil des $PbCl_2$ auskristallisieren und untersuchten, wie die verschiedenen Bleiatome sich zwischen dem *Cl* und dem NO_3 verteilen. Es zeigte nach wenigen Minuten, welche die Ausführung der Operationen erforderte, eine völlig gleichmässige Verteilung aller Bleiatome, innerhalb der Fehlergrenze, die 1% betrug.

Z. Klemensiewicz[1]) hat vor kurzem ähnliche Versuche ausgeführt. Er untersuchte die Verteilung von *Th B* und auch *Ra B* zwischen einem Bleiamalgam und einer Merkurinitratlösung und fand eine völlig gleichmässige Verteilung, die Genauigkeit seiner Versuche war grösser und betrug $^1/_2$%.

Frühere Untersuchungen über die Löslichkeit des aktiven Niederschlags.

Der Entdecker des aktiven Niederschlags hat bereits die leichte Auflösbarkeit in Mineralsäuren festgestellt und daraus auf die metallische Natur derselben geschlossen[2]). Wohl handelte es sich bei diesen Versuchen stets um die Lösungsgeschwindigkeit und nicht um Löslichkeit der betreffenden Produkte, doch laufen diese Grössen, wie wir gesehen haben, stets parallel, und so bleiben die Schlüsse im wesentlichen richtig. Später haben sich v. Lerch[3]), Arrhenius[4]), Schrader[5]), Godlewski[6]), Hevesy[7]) und insbesondere Frl Ramstedt[8]) mit der Löslichkeit der aktiven Niederschläge in verschiedenen Lösungsmitteln beschäftigt. Es wurde auf den Parallelismus zwischen der L. G. und der elektrochemischen Abscheidbarkeit hingewiesen, und dass der erste Weg ebenso zur Aufstellung einer Spannungsreihe der Radioelemente führt wie der letztere[7]). Die Reihenfolge der zunehmenden Abscheidbarkeit ist:

Thalliumisotopen,
Blei- „ ,
Wismut- „ ,
Polonium- „ ,

[1]) Compt. rend. **158**, 1889 (1914).
[2]) Rutherford, Phil. Mag. **49**, 188 (1900).
[3]) Ann. d. Phys. [4] **12**, 752 (1903).
[4]) Le Radium **7**, 228 (1910).
[5]) Phil. Mag. **24**, 131 (1912).
[6]) Nature **89**, 86 (1912).
[7]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 291 (1913).
[8]) Ber. Nobelinstitut, Bd. 2, Nr. 31, 1913.

und die Reihenfolge der Ablösungsgeschwindigkeiten die umgekehrte, die scheinbare Ausnahme, welche das Verhalten des *Th D* zeigt, wurde hauptsächlich dem radioaktiven Rückstoss zugeschrieben, der einen Teil der *Th D*-Atome unter die Oberfläche treibt und so vor dem Ablösen schützt.

Die Rolle des Rückstosses bei Lösungsversuchen untersuchte Frl. Ramstedt ausführlich, deren Untersuchungen neben zahlreichen andern Punkten sich auch auf die Temperaturabhängigkeit der L. G. des aktiven Niederschlags erstreckten, sie fand die Formel[1]):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{A}{T^2}$$

annähernd erfüllt, also auch in diesem Punkte zeigen molekulare Schichten dasselbe Verhalten wie endliche.

Zusammenfassung.

Die Lösungsgeschwindigkeit molekularer (unendlich dünner) Schichten zeigt qualitativ dasselbe Verhalten wie die endlicher Schichten. Die L. G. von Blei- und Wismutisotopen in Salpetersäure wächst mit der Säurekonzentration, mit der Verminderung der Viskosität und mit der absoluten Löslichkeit der betreffenden Substanz.

Das Vorhandensein von *Pb*-Ionen in der Lösung vermindert die L. G. des mit dem Blei isotopen *Th B*, ohne z. B. die des mit *Bi* isotopen *Th C* zu beeinflussen.

Die Austauschgeschwindigkeit zwischen den Molekülen von festem Chlorblei und einer gesättigten Bleichloridlösung lässt sich durch „Indizieren" des Chlorbleis mit *Th B* ermitteln, im Falle einer endlichen Schicht verschwindet sie neben der L. G., im Falle einer molekularen Schicht wird sie kommensurabel.

Budapest, III. Chemisches Institut der Universität.
Juni 1914.

Anhang.

Die Löslichkeit von Bleichromat in Wasser.

Die Frage, wie gross die kinetische Austauschgeschwindigkeit zwischen einer festen Phase und ihrer gesättigten Lösung ist, wollten

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 226 (1889).

wir ursprünglich so ermitteln, dass wir aktives $PbCrO_4$ mit einer gesättigten Lösung von nicht aktivem Bleichromat schüttelten. Die Versuche scheiterten daran, dass wir die Versuche mit der erforderlichen Genauigkeit nicht reproduzieren konnten. Die Löslichkeit des $PbCrO_4$ ist so gering, dass die Adsorption beim Filtrieren bereits in Betracht kommt, dieser Fehler lässt sich zwar durch Anwendung desselben Filters bei sukzessiven Versuchen eliminieren, doch scheitern die Versuche an den minimalen Mengen, die beim Filtrieren durchs Filter liefen; $^1/_{10000}$ mg beim Filtrieren von 100 ccm gesättigter $PbCrO_4$ Lösung verursacht bereits einen Fehler von 1%. Die bei dieser Gelegenheit ausgeführten Versuche (nahezu 30 an Zahl) gestatten jedoch, die Löslichkeit von $PbCrO_4$ zu berechnen, da hier ein Fehler von einigen Prozenten nicht in Betracht kommt; es war dazu nur erforderlich, zu wissen, wie viele Einheiten an *Th B* ursprünglich der in g bekannten Bleichromatmenge zugesetzt worden sind und wie viele beim Eindampfen eines bekannten Volumens der gesättigten Lösung vorhanden waren. Die Zahl ergab $6 . 10^{-4}$ g $= 2 . 10^{-7}$ Mol pro Liter für die Löslichkeit des $PbCrO_4$ bei 20°.

Eine solche Bestimmung ist bereits von Paneth und einem von uns ausgeführt worden, wobei *Ra D*, ein anderes Bleiisotop, als Indikator angewendet wurde[1]); da das reine *Ra D* ein sehr schwer zugängliches Material ist, musste man sich bei der letztgenannten Bestimmung mit wenigen Versuchen und geringen Aktivitäten begnügen, und der erhaltene Wert $1{\cdot}2 . 10^{-4}$ g pro Liter ist entsprechend weniger zuverlässlich als der mit *Th B* als Indikator ermittelte.

Die Ionenlöslichkeit von Bleichromat (= Löslichkeitsprodukt) wurde aus Gleichgewichtsversuchen von Beck und Stegmüller[2]) und Auerbach und Pick[3]) berechnet, sie fanden $1{\cdot}3 . 10^{-7}$ Mol pro Liter, bzw. $1{\cdot}4 . 10^{-7}$ Mol pro Liter. Kohlrausch ermittelte aus der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung $3{\cdot}2 . 10^{-7}$ Mol pro Liter.

Nun findet in der Lösung die Umsetzung:

$$Pb^{\cdot\cdot} + OH' \rightarrow Pb(OH)^{\cdot}$$

und

$$CrO_4'' + H^{\cdot} \rightarrow HCrO_4'$$

statt, und so befinden sich in der Lösung neben $Pb^{\cdot\cdot}$ und CrO_4'' auch

[1]) Hevesy u. Paneth, Zeitschr. f. anorg. Chemie **82**, 223 (1913). (Der Grund weshalb *Ra D* und nicht das praktischere *Th B* als Indikator verwendet wurde, lag darin, dass zu Beginn der Arbeit die chemische Untrennbarkeit des *Th B* von Blei noch nicht so sicher nachgewiesen war wie die des *Ra D*).

[2]) Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamt **34**, 162 (1910).

[3]) Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamt **45**, 166 (1913).

erhebliche Mengen von $PbOH^{\cdot}$ und $HCrO_4'$, es ist demnach zu erwarten dass eine direkte Bestimmung wie die von Kohlrausch und auch die unserige einen höhern Wert liefert als die indirekte, wo die Produkte der hydrolytischen Spaltung nicht mitbestimmt werden.

Die letztern Grössen sind nicht genau bekannt. Herr Auerbach[1]) schätzt die bei direkten Bestimmungen zu erwartende Gesamtlöslichkeit zu 2 bis 4.10^{-7} Mol/Liter.

Die Löslichkeit des $PbCrO_4$.

Verfasser	Methode	Mol/Liter
Beck und *Stegmüller*	Lösungsgleichgewicht	$1{\cdot}3.10^{-7}$
Auerbach und *Pick*	„	$1{\cdot}4.10^{-7}$
Kohlrausch	Leitfähigkeit	$3{\cdot}2.10^{-7}$
Verfasser	Radioindikatoren	2.10^{-7}

[1]) Nach einer gütigen brieflichen Mitteilung.

Flockung und Peptisierung von Albuminsolen durch Suspensionskolloide in elektrolythaltigen Lösungen.

Von

A. Brossa und H. Freundlich.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 9. 14.)

Einleitung.

Überblickt man die recht umfangreiche Literatur[1]) über die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Kolloiden bei An- und Abwesenheit vom Elektrolyten, so dürften wohl drei Erscheinungen als zuverlässig festgestellt gelten:

1. Ausgesprochene Suspensionskolloide fällen sich gegenseitig bei entgegengesetzter elektrischer Ladung.

2. Emulsionskolloide üben unter Umständen eine schützende Wirkung auf Suspensionskolloide aus.

3. Emulsionskolloide werden bisweilen — meist bei Gegenwart vom Elektrolyten — von Suspensionskolloiden gefällt.

Auf Grund der letztbesprochenen Erscheinung haben bekanntlich Michaelis und Rona[2]) eine Methode der Enteiweissung mit Hilfe von Mastix-, $Fe(OH)_3$- und Kaolinsolen ausgearbeitet. Die nachfolgende Untersuchung war ursprünglich mit der Absicht unternommen worden, die bei der Einwirkung von $Fe(OH)_3$-Sol auf Albuminlösungen auftretenden Vorgänge quantitativ klar zu legen. Es erwies sich aber bald als notwendig, eingehender die Wechselwirkung von Eiweissolen und

[1]) Landsteiner u. Jagic, Münch. Med. Wochenschrift (1903) Nr. 18; Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 615 (1904); Heidenhain, Pflügers Arch. **90**, 115 (1902); **96**, 440 (1903); Friedemann, Archiv f. Hygiene **55**, 361 (1906); Neisser u. Friedemann, Münch. Mediz. Wochenschrift (1904) Nr. 11; Gatin-Gruzewska Compt. rend. de la Soc. de Biol. **58**, 698 (1906); V. Henri u. Mitarbeiter, Compt. rend. de la Soc. de Biol. (190), (1904); G. Stanley Walpole, Proc. Physiol. Soc. October 18, 1913 (Preliminary Communication).

[2]) Abderhaldens Arbeitsmethoden Bd. 3 und kurz Hoppe-Seylers Handbuch d. physiol. u. path. chem. Analyse, VII. Aufl. 656—657 (1909); Michaelis u. Rona, Bioch. Zeitschr. **2**, 220ff. (1907); **5**, 365 (1907); **7**, 329 (1908); **8**, 356 (1908); **14**, 476 (1908); Oppler u. Rona, ebenda **13**, 121 (1908).

andern Kolloidlösungen bei Anwesenheit oder auch möglichster Abwesenheit von Elektrolyten zu betrachten, und es stellte sich dabei heraus: die Erscheinungen sind zwar verwickelt, aber doch nicht so hoffnungslos verwickelt, dass sich nicht jetzt schon manches Grundsätzliche herausschälen liesse.

Dass es wichtig ist, sie aufzuklären, braucht man kaum zu betonen. Denn mag man auch überzeugt sein, dass bei den zahlreichen biologischen Fällungsreaktionen rein chemische Vorgänge bedeutungsvoll sind, so ist doch ebenso sicher, dass es sich um Vorgänge zwischen Kolloiden in einem elektrolythaltigen Dispersionsmittel handelt, und dass die kolloidchemische Seite der Erscheinungen kaum zu vernachlässigen sein dürfte.

Experimenteller Teil.

1. Einfluss der Dialyse auf das Verhalten von Albuminlösungen.

Die benutzten Albuminlösungen wurden stets folgendermassen hergestellt:

Frisch bezogenes Rinderblut wurde nach zwölfstündigem Stehen zentrifugiert, das abzentrifugierte Serum zehnfach mit destilliertem Wasser verdünnt, und durch diese Lösung zur Entfernung der Globuline ein CO_2-Strom durchgeleitet. Die klare Serumflüssigkeit wurde abgehebert und unter einer dicken Toluolschicht mittels eines Zsigmondyschen[1]) Sterndialysators kräftig mit destilliertem Wasser dialysiert. Als Bodensatz fand sich immer auf der Kollodiummembran des Dialysators eine klebrige Schicht von Globulinen; die gelblich klare, darüberstehende Flüssigkeit wurde abpipettiert und bestand aus einer Albuminlösung, die meist 0·6—0·8 % Eiweiss enthielt. Die Dauer der Dialyse betrug in der ersten Zeit der Untersuchung 2—3 Tage, später 7, schliesslich vielfach 14 Tage. Nach einer so lang dauernden Dialyse sind die Flüssigkeiten als hochgradig salzfrei anzusehen.

Als (positives) Eisenhydroxydsol diente Liquor ferri oxydati dialysati, das noch einer mehrtägigen Dialyse mit dem Sterndialysator unterworfen wurde, um Cl'-Ion möglichst zu entfernen. Der Gehalt dieses Sols war in allen nachfolgenden Versuchen 2·275 g $Fe(OH)_3$ in 100 ccm.

Pauli[2]), der wohl als erster mit sehr salzfreien Albuminlösungen gearbeitet hat, gibt an, dass diese im Gegensatz zu nichtdialysierten Albuminlösungen mit *Zn*-, *Cu*-, *Hg*- und *Pb*-Salzen keine Fällung geben. Wir konnten dies durchaus bestätigen: schon nach einer einwöchentlichen

[1]) Zsigmondy u. Heyer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **68**, 169 (1910).

[2]) Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. **7**, 541 (1906).

Dialyse beobachteten wir bei keinem Konzentrationsverhältnis mit $ZnSO_4$, $FeCl_3$ und $HgCl_2$ Fällung oder Trübung.

Mit $Fe(OH)_3$-Sol dagegen gaben solche Lösungen noch zunächst eine Fällung, die sich im Überschuss von $Fe(OH)_3$-Sol wieder löste, ganz wie es Friedemann[1]) an seinem dialysierten Eiereiweiss beobachtet hat. Nach einer dreiwöchentlichen Dialyse aber erhielt man auch mit $Fe(OH)_3$-Sol keine Fällung: schon der erste Tropfen $Fe(OH)_3$-Sol löst sich klar in der Albuminlösung. Man musste das $Fe(OH)_3$-Sol beträchtlich verdünnen, um wieder mit den ersten Tropfen eine Trübung zu erhalten; diese löst sich dann bei einem Zusatz der verdünnten Lösung, der weniger $Fe(OH)_3$ enthielt als der eine Tropfen der konzentrierten Lösung.

Es lässt sich eindeutig nachweisen, dass Elektrolytgehalt und Fällbarkeit auf das engste zusammenhängen. Bei den folgenden Versuchen wurde stets zu 25 ccm der Albuminlösung (etwa 0·6%) das $Fe(OH)_3$-Sol aus einer Bürette tropfenweise unter Umrühren zufliessen gelassen; es ist ja bekannt, wie wichtig gleichmässiges Vermischen ist. Hierbei ergab sich nun folgendes:

1. Nichtdialysierte Albuminlösung wurde schon durch den ersten Tropfen $Fe(OH)_3$-Sol gefällt; die Fällung nahm bei weiterem Zusatz zu, wurde vollständig und löste sich im Überschuss nicht wieder auf.

2. 4 Tage lang dialysierte Albuminlösung gibt mit 1—5 ccm $Fe(OH)_3$-Sol Fällung; diese löste sich bei weiterem Zusatz wieder auf.

3. 7 Tage lang dialysierte Albuminlösung gibt mit 1 ccm $Fe(OH)_3$-Sol Trübung, mit 1·5 ccm Fällung, die schon bei Zusatz von 2 ccm sich wieder löst. Die so lange dialysierte Albuminlösung wird, wie schon erwähnt, von *Zn*-, *Fe*- und *Hg*-Salzen nicht mehr gefällt.

4. Mit einer 15 Tage lang dialysierten Albuminlösung bekommt man weder Trübung, noch Fällung. Die Zugabe von nur ganz wenig $NaCl$ bedingt sofort eine dicke Ausflockung.

Dass es wirklich nur auf das durch Dialyse bewirkte Entfernen der Elektrolyte ankommt, nicht etwa auf andere, zeitliche Veränderungen in der Albuminlösung beweisen folgende Versuche: gut toluolisierte, nichtdialysierte Lösungen, die 15—30 Tage lang bei Zimmertemperatur gestanden hatten, verhalten sich genau so wie frische; $Fe(OH)_3$-Sol flockte vollständig, die Flocken lösten sich im Überschuss nicht wieder auf. Dagegen benötigten Albuminlösungen die 4, bzw. 7 Tage dialysiert worden waren, nach einem Monat ebenso viel $Fe(OH)_3$-Sol zum Fällen, bzw. Wiederauflösen wie unmittelbar nach der Dialyse. Nur die ganz hochdialysierten Albuminsole scheinen sich etwas stärker mit der Zeit zu verändern, weil sich wohl Elektrolyte, die von der Glaswand stammen oder von einer etwaigen spurenweisen Zer-

[1]) Archiv f. Hygiene 55, 367 (1906).

setzung herrühren, bemerkbar machen. Übrigens übt auch der Zusatz von Pepton zum Albuminsol keinen Einfluss auf die durch $Fe(OH)_3$-Sol bewirkte Fällung aus.

Auch die Globuline, die trotz des Durchleitens der CO_2 und der nachfolgenden Dialyse noch vorhanden sind, haben für diese Erscheinung keine Bedeutung. Es wurden in einem Fall die Globuline durch Sättigung mit $MgSO_4$ völlig entfernt, und die Flüssigkeit dann einen Monat lang dialysiert. Sie war dann so weit gediehen, dass bei Zusatz von 2 ccm $Fe(OH)_3$-Sol zu 25 ccm Albuminsol Wiederauflösen erfolgte. Die Fällungsverhältnisse dieses Albumin-Eisenhydroxydgemisches entsprachen durchaus denen, die man sonst bei diesem Mischungsverhältnis beobachtet hatte (siehe später S. 331).

Es wurde nun geprüft, wie sich negative Suspensionskolloide verhalten. As_2S_3-Sol in bekannter Weise gewonnen, flockt nichtdialysierte wie hochdialysierte Albuminlösungen stark aus, und zwar ist stets das Gefällte im Überschuss nicht löslich. Dieses abweichende Verhalten beruht aber wahrscheinlich darauf, dass die in dem As_2S_3-Sol immer anwesenden kleinen Mengen von H_2S und As_2S_3 als Elektrolyte wirksam sind. Dafür spricht entschieden die Tatsache, dass, wenn man nur eine sehr kleine Menge H_2S-Wasser zum hochdialysierten Albuminsol zufügt, dies sofort wieder von $Fe(OH)_3$-Sol gefällt wird.

Versuche mit einem andern negativen Sol machten es dagegen sehr wahrscheinlich, dass auch bei diesem die Flockung an die Gegenwart kleiner Elektrolytmengen gebunden ist. Es diente hierzu ein bisher noch nicht beschriebenes Molybdändioxydsol, über das demnächst ausführlicher berichtet werden soll. Dieses braune klare Sol, das übrigens äusserlich dem $Fe(OH)_3$-Sol auffallend gleicht, nur dass es gelbstichiger ist, verhält sich, obwohl es ein Hydroxydsol ist, eindeutig wie ein negatives Suspensionskolloid; es geht dies aus dem kataphoretischen Wanderungssinn und den Fällungswerten der Kationen hervor. Es ist von vornherein verhältnismässig rein, enthält höchstens wohl etwas $NaCl$. Mit einer nichtdialysierten Albuminlösung gibt es eine starke Flockung, mit der hochdialysierten dagegen nur eine minimale Trübung, die bei weiterem Zusatz verschwindet.

Demnach ist also wohl sicher, dass die Fällung von Albuminlösungen durch positives Eisenhydroxydsol wie durch negatives Molybdändioxydsol an die Anwesenheit von Elektrolyten gebunden ist; fehlen diese, so tritt keine Flockung ein. Es ist überaus wahrscheinlich, dass sich dies auf die andern Suspensionskolloide verallgemeinernd ausdehnen lässt.

Bei dieser Gelegenheit untersuchten wir auch die Kataphorese von hochdialysierten Albuminsolen. Entgegen einer frühern Mitteilung

Paulis[1]), dass weitgehend elektrolytfreies Albumin sich elektrisch neutral verhält, konnte Pauli[2]) zeigen, dass bei Anwendung unpolarisierbarer Elekroden elektrolytfreies Albumin stets negativ geladen ist, und dies wurde von Michaelis[3]) bald darauf bestätigt. Unsere Resultate stimmen mit den Ergebnissen von Michaelis und Pauli überein. Die Kataphorese wurde mit dem hochdialysierten Albuminsol in einem Apparat ausgeführt, wie ihn ähnlich Michaelis[4]) benutzt hat. Das Albumin wanderte zur Anode, war also negativ geladen.

2. Die Fällung der Albumin-Ferrihydroxydsole durch Elektrolyte.

Wir beschäftigten uns zunächst mit den Albumin-Ferrihydroxydsolen, die man eben erhält, wenn man $Fe(OH)_3$-Sol tropfenweise zu einer dialysierten Albuminlösung fließen lässt, bis sich die zuerst auftretenden Flocken wieder völlig aufgelöst haben. Meist wurden, wenn nichts anderes erwähnt, Sole benutzt, bei denen zu 25 ccm Albuminlösung 2 ccm $Fe(OH)_3$-Sol hinzugefügt worden waren, bzw. dieses Verhältnis zwischen Albuminlösung und $Fe(OH)_3$-Sol erhalten blieb.

Ehe wir auf die Fällung selbst eingehen, wollen wir einige allgemeine Eigenschaften dieser Sole besprechen. Es sind fast völlig klare Flüssigkeiten; sie erscheinen dem Auge vielleicht nicht ganz so klar wie entsprechend verdünnte $Fe(OH)_3$-Sole, die ja überhaupt kaum getrübt erscheinen. In der Farbe sind sie nicht sicher zu unterscheiden. Nur ihr starkes Schäumen beim Schütteln macht sie schon äusserlich erkennbar. Unter dem Kardioidultramikroskop gelang es uns nicht, sie einwandfrei aufzulösen.

Auch die $Fe(OH)_3$-Sole waren entsprechend frühern Erfahrungen[5]). unter dem Ultramikroskop nicht auflösbar.

Die Albumin-Ferrihydroxydsole sind recht beständig; weder beim Stehen, noch beim Zentrifugieren setzen sie Flocken ab.

Nach der Herstellungsweise dieser Sole sieht es so aus, als ob $Fe(OH)_3$ im Überschuss ist, obwohl dies nach dem Mengenverhältnis nicht der Fall ist, denn dies beträgt etwa 4 Albumin zu 1 $Fe(OH)_3$. Die Eigenschaften des $Fe(OH)_3$ überwiegen aber in der Tat insofern im Sol, dass die Teilchen desselben bei der Kataphorese eindeutig zum negativen Pol wandern, also positiv sind.

---

[1]) Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. 7, 531 (1906).
[2]) Pauli u. Handovsky, Bioch. Zeitschr. 18, 356 (1909).
[3]) Biochem. Zeitschr. 19, 181 (1909).
[4]) Biochem. Zeitschr. 16, 84 (1909).
[5]) Siehe Zsigmondy, Kolloidchemie S. 179.

Dem entspricht es ferner, dass sie sich bei der Elektrolytfällung ganz wie positive Suspensionskolloide verhalten, also vor allem gegen Anionen empfindlich sind, wobei wiederum die höherwertigen und organischen besonders stark flocken.

Es besteht aber ein bemerkenswerter Unterschied zwischen dem Albumin-Ferrihydroxydsol und einem (ebenso konzentrierten) Ferrihydroxydsol: es wird nämlich schon bei viel kleinern Elektrolytkonzentrationen gefällt als das albuminfreie Sol, es ist viel empfindlicher gegen Elektrolyte geworden. Bei der Umwandlung des Emulsionskolloids Albuminsol in das Suspensionskolloid Albumin-Ferrihydroxydsol erhält man nicht einfach ein Sol, das die Eigenschaften des Suspensionskolloids $Fe(OH)_3$ besitzt, sondern die Gegenwart des Emulsionskolloids wirkt gerade in dem zunächst unerwarteten Sinn, dass es das Suspensionskolloid gegen Elektrolyte empfindlicher macht; es wirkt sensibilisierend.

Diese Erfahrung ist nicht völlig neu. Bei unserem Fall hat sie allerdings Friedemann[1]) nicht gemacht, weil er nur eine Elektrolytkonzentration benutzte und nicht das reine $Fe(OH)_3$-Sol zum Vergleich heranzog. Aber Henri[2]) und seine Mitarbeiter erwähnen, dass bei Zusatz einer kleinen Menge Stärkesol ein $Fe(OH)_3$-Sol durch $NaNO_3$ bei kleinern Konzentrationen gefällt wird. Das gleiche beobachtete Frau Gatin-Gruzewska[3]) bei der Einwirkung von Glykogen auf ein $Fe(OH)_3$-Sol. Dann betonten vor allem Neisser und Friedemann[4]), dass eine kleine Gelatinemenge eine Mastixemulsion zunächst viel empfindlicher gegen $NaCl$ macht. Und neuerdings fand Walpole[5]), dass eine Ölemulsion durch Säuren bei viel kleinern Konzentrationen koaguliert wird, wenn winzige Gelatinemengen zugefügt worden waren.

Diese Sensibilisierung ist aber bisher nie eingehender untersucht worden. Da sie in unserem Fall besonders ausgeprägt war, haben wir sie besser aufzuklären versucht.

Die Messungen wurden in bekannter Weise ausgeführt: Zu 5 ccm des Albumin-$Fe(OH)_3$-Sols wurde 1 ccm der Elektrolytlösung bei Zimmertemperatur hinzugefügt und kräftig umgeschüttelt. Die Sole sind zum Teil so empfindlich gegen Elektrolyte, dass man, um gleichmässige Resultate zu erhalten, zweckmässig jede Pipette und jedes benutzte Gefäss

[1]) Archiv f. Hygiene **55**, 361 (1906).

[2]) V. Henri, S. Lalou, A. Mayer u. G. Stodel, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 1671 (1903).

[3]) Compt. rend. de la Soc. de Biol. **58**, 698 (1906).

[4]) Münch. Mediz. Wochenschrift (1904) Nr. 11.

[5]) Proc. Physiol. Soc. October 18, 1913 (Preliminary Communication).

vor dem Versuch mit destilliertem Wasser ausspült. Nach 2 Stunden wurde das Ergebnis aufgezeichnet. Wir wissen ja nach neuern Untersuchungen[1]), dass bei der Kolloidfällung rasch sich einstellende Gleichgewichte über eigentümliche, autokatalytisch verlaufende Geschwindigkeitsvorgänge gelagert sind, und dass man eigentlich beide berücksichtigen muss. Da wir noch keine ausgiebige Methode haben, um die Geschwindigkeiten zu messen, begnügten wir uns hier wieder mit dem einfachen Vergleich der fällenden Wirkung in einer gegebenen Zeit. Dies ist vielleicht nicht so bedenklich, wie es zunächst scheint; denn, wie an anderer Stelle[2]) auseinandergesetzt werden soll, ist in allen diesen Fällen die Geschwindigkeit im Gebiet der Koagulation praktisch sehr gross, und man untersucht tatsächlich nur die Gleichgewichtsfaktoren.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten zunächst den Einfluss verschiedener Elektrolyte. Die Salzkonzentrationen beziehen sich auf die Werte nach dem Verdünnen durch das Sol. Es sind auch gleich die Ergebnisse bei höhern Konzentrationen mit aufgeführt, obwohl die dann auftretenden Erscheinungen erst im nächsten Abschnitt eingehender erörtert werden. Tabellen 1 und 2 beziehen sich auf ein Albuminpräparat, Tabellen 3 und 4 auf ein zweites; um sie doch angenähert vergleichen zu können, wurde bei beiden Solen die Reihe mit $NaCl$ durchgeführt. Die mit einem reinen $Fe(OH)_3$-Sol ausgestellte Reihe findet sich zum Vergleich stets daneben.

Tabelle 1.

Albuminsol 5 Tage dialysiert, Gehalt 6·72 g i. L., 50 ccm davon mit 4·5 ccm $Fe(OH)_3$-Sol vermengt.
Reines $Fe(OH)_3$-Sol zum Vergleich: 50 ccm H_2O + 4·5 $Fe(OH)_3$-Sol.

	Elektrolytkonzentration Millimol i. L.	I. Fällung von reinem $Fe(OH)_3$-Sol mit $NaCl$	II. Fällung von Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol mit $NaCl$	III. Fällung von Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol mit $\frac{BaCl_2}{2}$
1	0·78	ungefällt, klar	ungefällt, klar	ungefällt, klar
2	1·56	„ „	sehr trübe	trübe
3	3·13	„ „	völlig gefällt	sehr trübe mit viel Flocken
4	6·25	„ „	„ „	völlig gefällt
5	12·5	„ „	„ „	„ „
6	25	„ „	trübe, mit Flocken	trübe, mit Flocken
7	50	völlig gefällt	etwas trübe	kaum getrübt
8	100	„ „	—	—

[1]) Siehe vor allem Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 97 (1913).
[2]) Siehe eine demnächst erscheinende Untersuchung von Freundlich und Hase.

Tabelle 2.

Albuminsol, Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol und $Fe(OH)_3$-Sol wie in Tabelle 1.

	Elektrolytkonzentration Millimol i. L.	IV. Fällung von reinem $Fe(OH)_3$-Sol mit K_2SO_4	V. Fällung von Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol mit K_2SO_4	VI. Fällung von Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol mit Na-Salicylat
1	0·195	ungefällt, klar	ungefällt, klar	ungefällt, klar
2	0·391	„ „	sehr trübe	schwach trübe
3	0·781	völlig gefällt	völlig gefällt	völlig gefällt
4	1·56	„ „	„ „	„ „
5	3·13	„ „	„ „	„ „
6	6·25	„ „	„ „	„ „
7	12·5	„ „	„ „	sehr trübe, viel Flocken
8	25	„ „	etwas getrübt	trübe
9	50	„ „	ungefällt, klar	ungefällt, klar
10	100	„ „	„ „	„ „

Tabelle 3.

Albuminsol 7 Tage dialysiert, Gehalt 7·58 g i. L., 50 ccm davon mit 4 ccm $Fe(OH)_3$-Sol vermengt.

Reines $Fe(OH)_3$-Sol zum Vergleich: 50 ccm H_2O + 4 ccm $Fe(OH)_3$-Sol.

	Elektrolytkonzentration Millimol i. L.	VII. Fällung von reinem $Fe(OH)_3$-Sol mit Na-Salicylat	VIII. Fällung von Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol mit Na-Salicylat	IX. Fällung von Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol mit $NaCl$
1	0·195	—	ungefällt, klar	—
2	0·391	—	trübe, viel Flocken	ungefällt, klar
3	0·781	ungefällt, klar	völlig gefällt	„ „
4	1·56	„ „	„ „	„ „
5	3·13	völlig gefällt	—	etwas trübe
6	6·25	„ „	—	völlig gefällt
7	12·5	„ „	—	„ „
8	25	—	—	„ „
9	50	—	—	trübe, viel Flocken
10	100	—	—	ungefällt, klar

Tabelle 4.

Albuminsol, Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol und $Fe(OH)_3$-Sol wie in Tabelle 3.

	Elektrolytkonzentration Millimol i. L.	X. Fällung von reinem $Fe(OH)_3$-Sol mit Na-Urat	XI. Fällung von Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol mit Na-Urat
1	0·031	—	ungefällt, klar
2	0·063	ungefällt, klar	„ „
3	0·125	„ „	„ „
4	0·25	„ „	völlig gefällt
5	0·5	„ „	„ „
6	1	völlig gefällt	„ „

Sehr anschaulich wird die Sensibilisierung, wenn man die sogenannten Fällungswerte vergleicht, d. h. die Mittelwerte zwischen den

Konzentrationen, die völlig fällen, und denen, die es nicht tun. Der Unterschied in den beiden Albuminsolen ist so gering, dass man einfach alle gefundenen Werte zum angenäherten Vergleich benutzen darf (man vergleiche Tabelle 1, II, 1 und 2 und Tabelle 3, IX, 4 und 5; ferner Tabelle 2, VI, 1 und 2 und Tabelle 3, VIII, 1 und 2).

Tabelle 5.

Elektrolyt	Fällungswert des $Fe(OH)_3$-Sols in Millimol i. L.	Fällungswert des Albumin-$Fe(OH)_3$-Sols in Millimol i. L.
$NaCl$	37	1·2
$\frac{BaCl_2}{2}$	—	1·2
Na-Salicylat	2·3	0·29
Na-Urat	0·75	0·18
K_2SO_4	0·59	0·29

Ergänzend sei noch erwähnt, dass nach frühern Versuchen[1]) am reinen $Fe(OH)_3$-Sol $NaCl$ und $BaCl_2$ praktisch gleich grosse Fällungswerte haben ($NaCl$ 9·25; $BaCl_2$ 9·64) ganz wie hier beim Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol.

Es entsprechen also die Fällungswerte des Albumin-Eisenhydroxydsols völlig denen eines $Fe(OH)_3$-Sols, was den Einfluss der Wertigkeit und der organischen Anionen, was die Gleichheit in der Wirkung von

Tabelle 6.

Albuminsol 5 Tage dialysiert; Gehalt 6·54 g i. L. 50 ccm davon wurden beim Zusatz von 4 ccm $Fe(OH)_3$-Sol wieder völlig klar.

Reines $Fe(OH)_3$-Sol zum Vergleich: 50 ccm H_2O + 15 ccm $Fe(OH)_3$-Sol

	$NaCl$-Konzentration Millimol i. L.	I 50 Albuminsol + 4 $Fe(OH)_3$-Sol	II 50 Albuminsol + 7 $Fe(OH)_3$-Sol	III 50 Albuminsol + 11 $Fe(OH)_3$-Sol	IV 50 Albuminsol + 15 $Fe(OH)_3$-Sol
1	0·78	trübe, viel Flocken	—	—	—
2	1·56	völlig gefällt	—	—	—
3	3·13	„ „	ungefällt, klar	—	—
4	6·25	„ „	völlig gefällt	ungefällt, klar	ungefällt, klar
5	12·5	„ „	„ „	etwas trübe	etwas trübe
6	25	trübe	„ „	völlig gefällt	völlig gefällt
7	50	ungefällt, klar	„ „	„ „	„ „
8	100	—	„ „	„ „	„ „
9	250	—	trübe, viel Flocken	sehr trübe	„ „
10	500	—	trübe	trübe	„ „

[1]) Siehe Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie 44, 151 (1903).

Tabelle 6 (Fortsetzung).

	NaCl-Konzentration Millimol i. L.	V 50 Albuminsol + 25 $Fe(OH)_3$-Sol	VI 50 Albuminsol + 35 $Fe(OH)_3$-Sol	VII 50 Albuminsol + 50 $Fe(OH)_3$-Sol	VIII Reines $Fe(OH)_3$-Sol
1	0·78	—	—	—	—
2	1·56	—	—	—	—
3	3·13	—	—	—	—
4	6·25	ungefällt, klar	ungefällt, klar	ungefällt, klar	—
5	12·5	„ „	„ „	„ „	—
6	25	völlig gefällt	völlig gefällt	völlig gefällt	ungefällt, klar
7	50	„ „	„ „	—	trübe
8	100	—	—	—	völlig gefällt
9	250	—	—	—	„ „
10	500	—	—	—	„ „

Tabelle 7.

Albuminsol 7 Tage dialysiert; Gehalt 7·58 g i. L. 50 ccm davon wurden beim Zusatz von 4 ccm $Fe(OH)_3$-Sol wieder völlig klar.
Reines $Fe(OH)_3$-Sol zum Vergleich: 50 ccm H_2O + 25 ccm $Fe(OH)_3$-Sol.

	NaCl-konzentration Millimol i. L.	I 50 Albuminsol + 4 $Fe(OH)_3$-Sol	II 50 Albuminsol + 7 $Fe(OH)_3$-Sol	III 50 Albuminsol + 15 $Fe(OH)_3$-Sol	IV 50 Albuminsol + 25 $Fe(OH)_3$-Sol	V Reines $Fe(OH)_3$-Sol
1	1·56	ungefällt, klar	—	—	—	—
2	3·13	trübe	ungefällt, klar	—	—	—
3	6·25	völlig gefällt	„ „	ungefällt, klar	—	—
4	12·5	„ „	völlig gefällt	„ „	ungefällt, klar	—
5	25	„ „	„ „	trübe	„ „	—
6	50	trübe, mit Flocken	„ „	völlig gefällt	trübe	ungefällt, klar
7	100	kaum trübe	trübe	„ „	völlig gefällt	trübe
8	200	ungefällt, klar	kaum trübe	„ „	„ „	völlig gefällt
9	1000	—	—	„ „	„ „	„ „

NaCl und $BaCl_2$ betrifft; aber die Werte sind bei dem Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol sehr viel kleiner, 30 mal bei *NaCl*, noch doppelt bei dem schon so stark flockenden K_2SO_4.

Was den Einfluss des Gehalts an $Fe(OH)_3$-Sol anbetrifft, so geben darüber Tabelle 6 und 7 Auskunft, bei denen eine gegebene Menge Albuminsol mit wachsenden Mengen $Fe(OH)_3$ versetzt wurden. Zum Vergleich ist auch eine Fällungsreihe mit dem reinen $Fe(OH)_3$-Sol mit ausgeführt.

Sehr anschaulich wird der Einfluss des Gehalts an $Fe(OH)_3$-Sol in einer bildlichen Darstellung. Fig. 1 enthält die Ergebnisse von Tabelle 7. Als Abszissen hat man die *NaCl*-Konzentrationen in Millimol, als Ordi-

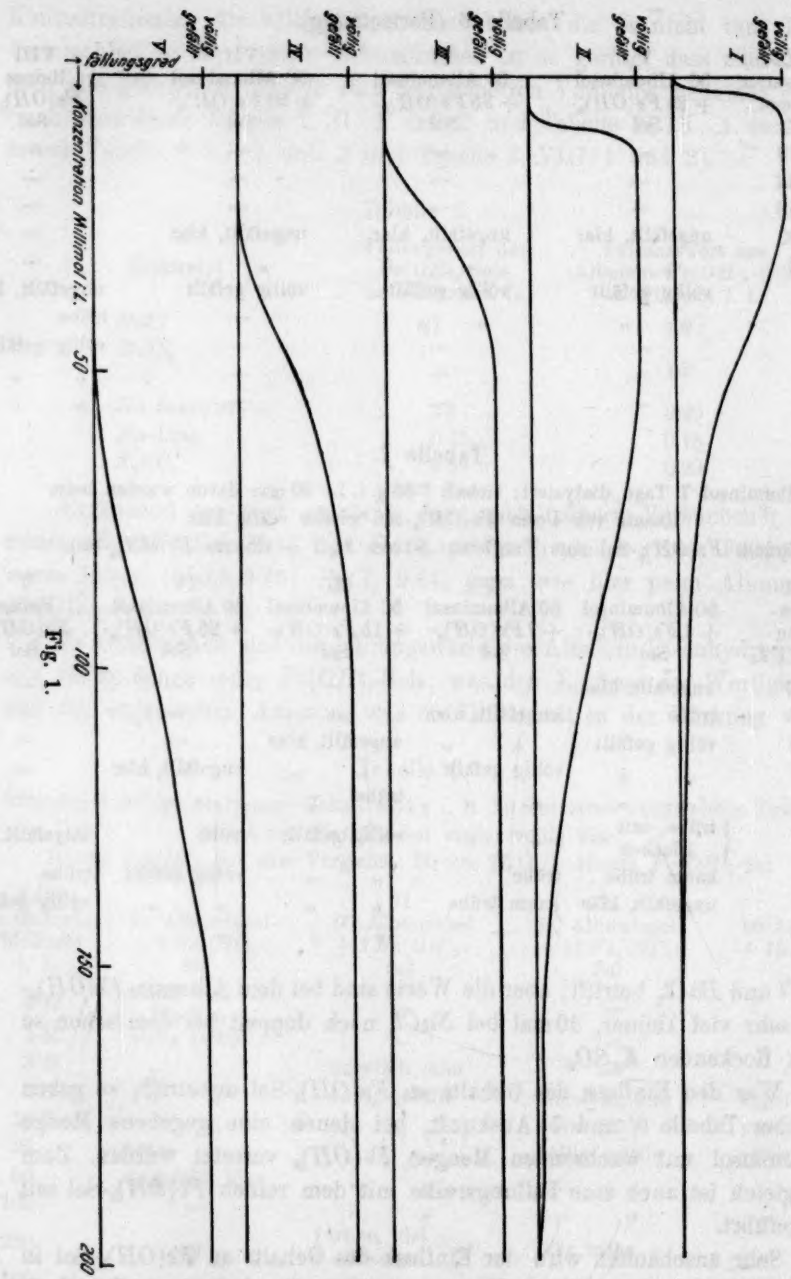


Fig. 1.

naten die Fällungsgrade in einem willkürlichen Mass. Man sieht die kräftige Sensibilisierung, die gleich mit dem kleinsten $Fe(OH)_3$-Gehalt

eintritt, und die mit steigendem Gehalt rasch zunehmende Annäherung an das Verhalten des reinen $Fe(OH)_3$-Sols. Auf die ebenso auffallende obere Nichtfällungszone, die bald mit steigendem Gehalt an $Fe(OH)_3$ verschwindet, soll noch später eingegangen werden.

Wie erklärt sich nun die Sensibilisierung? Zunächst darf wohl nach den Versuchen des Abschnitts 1 als höchstwahrscheinlich gelten, dass Albumin- und $Fe(OH)_3$-Sol sich unmittelbar nicht flocken, dass die geringe Trübung, die die ersten Tropfen von einem verdünnten $Fe(OH)_3$-Sol in einem stark dialysierten Albuminsol hervorrufen, eben von Elektrolytresten herrührt, denen gegenüber das $Fe(OH)_3$-Sol in kleiner Konzentration sensibel ist. Man darf also die Betrachtung durch die Annahme vereinfachen, dass Albumin- und $Fe(OH)_3$-Teilchen sich bei Abwesenheit von Elektrolyten nicht gegenseitig fällen, oder wenigstens, dass eine etwa vorhandene Fällungswirkung neben dem Einfluss der Elektrolyte geringfügig ist.

Wie erklärt sich nun der Einfluss der Elektrolyte? Wir müssen da mit zwei Möglichkeiten rechnen. Entweder wirkt der Elektrolyt so auf das Albumin ein, dass es befähigt wird, mit den $Fe(OH)_3$-Teilchen auszuflocken; oder aber Albumin- und Eisenhydroxydteilchen vereinigen sich zu komplexen Teilchen, die gegen Elektrolyte viel empfindlicher sind als die $Fe(OH)_3$-Teilchen, etwa deshalb weil ihre Ladung geringer ist, und sie selbst merklich grösser sind.

Die erste Möglichkeit ist wohl ziemlich unwahrscheinlich. Man sieht vor allem nicht ein, weshalb die Fällung, wie Tabelle 5 unzweideutig zeigt, ganz wie die Fällung eines $Fe(OH)_3$-Sols vor sich geht; man hätte eher damit gerechnet, dass, wenn die Elektrolyte das Albumin verändern sollten, Eigenschaften derselben hervortreten, wie wir sie bei ihren sonst beobachteten Einflüssen auf Albumin kennen (etwa die lyotrope Folge).

Für die zweite Möglichkeit spricht eine Reihe von Tatsachen. Wir wissen ja aus den Versuchen von Michaelis und Pinkussohn[1]) an Indophenol und Mastix vor allem, dass Kolloidteilchen zweierlei Art Komplexe bilden können derart, dass die eine Art die andere verdeckt; ob sie sich dabei umhüllen oder nur aneinander lagern, konnte noch nicht eindeutig entschieden werden. In unserem Fall liegt die Sachlage nun zunächst so, dass in dem Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol die Eigenschaften des $Fe(OH)_3$-Sols überwiegen: die Teilchen sind positiv geladen, die Fällung ähnelt der eines $Fe(OH)_3$-Sols.

Aber die Teilchen zeigen auch ausgesprochene Veränderungen, sie

[1]) Biochem. Zeitschr. 2, 251 (1906—1907).

sind eben viel empfindlicher gegen Elektrolyte geworden. Dies kann einmal daher rühren, dass durch die Anlagerung der negativen Albuminteilchen die Ladung der komplexen Teilchen kleiner geworden ist. Um diese Erklärung zu prüfen, wurde die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit eines Albumin-$Fe(OH)_3$-Sols mit der eines ebenso konzentrierten $Fe(OH)_3$-Sols verglichen. Die Geschwindigkeit u ist mit der spezifischen Ladung eines Teilchen e bekanntlich durch die Gleichung:

$$u = \frac{eH\delta}{\eta}$$

verknüpft; hier ist H das äussere Potentialgefälle, δ die Dicke der elektrischen Doppelschicht, η die Zähigkeit der Flüssigkeit. Die Versuche wurden mit einem Apparat nach Burton[1]) ausgeführt: die Platinelektroden tauchten in reines Wasser, das gegen das Sol eine scharfe Trennungsfläche bildete. Gemessen wurde die Geschwindigkeit, mit der sich am positiven Pol die Trennungsfläche vom Pol wegbewegte. Derartige Versuche sind bekanntlich[2]) nur halbquantitativ, aber in unserem Fall waren die Unterschiede so gross, dass das Ergebnis eindeutig ist.

Es fand sich nämlich, dass bei dem reinen $Fe(OH)_3$-Sol 4 mm in 5 Minuten zurückgelegt wurden. Da 220 Volt angelegt waren bei einem Elektrodenabstand von 16·5 ccm, so ist u in ccm/Sek. pro Volt/cm 0·0001.

Bei einem Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol [25 ccm Albuminsol + 2 ccm $Fe(OH)_3$ + 4 ccm H_2O] wurden 1·5 ccm in 6 Minuten zurückgelegt unter völlig gleichen Versuchsbedingungen; das u war also nur 0·000 03. Die positive Ladung der Albumin-$Fe(OH)_3$-Teilchen ist also, wenn man δ und η als angenähert konstant annimmt, mehr als dreimal kleiner als die der $Fe(OH)_3$-Teilchen. Da sie ihrem ganzen Verhalten nach den Teilchen eines Suspensionskolloids entsprechen, so ist es nach der Adsorptionstheorie[3]) der Fällung nur verständlich, dass bei dieser starken Verkleinerung der Ladung die zur Flockung nötige Menge Anion viel kleiner wird, das Sol also viel empfindlicher. Dass die Zunahme der Empfindlichkeit bei einem schwach fällenden Anion viel grösser ist als bei einem stark fällenden, kann dann daher kommen, dass man gemäss dem Charakter der Adsorptionsisotherme in konzentrierterer Lösung — also bei einem schwach fällenden Anion — die Konzentration in der Lösung viel stärker verkleinern muss, um die adsorbierte Menge um

[1]) Phil. Mag. 11, 425 (1904).

[2]) Ellis, Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 321 (1912).

[3]) Siehe Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie 73, 385 (1910); Freundlich u. Schucht, ebendort 85, 641 (1913).

einen bestimmten Betrag zu verkleinern als in einer verdünnten Lösung — also bei einem stark fällenden Anion.

Ob die Grösse der Teilchen an sich noch eine Rolle spielt, steht dahin. Odén[1]) hat zwar gefunden, dass bei seinem Schwefelsol die Elektrolytempfindlichkeit stark mit der Teilchengrösse zunimmt. Da er aber die Ladung der Teilchen leider nicht gemessen hat, lässt sich schwer entscheiden, ob es hier wirklich auf die Grössenzunahme oder auf einer damit verknüpften Abnahme der Ladung ankommt. In unserem Fall darf man jedenfalls annehmen, dass die Teilchen des Albumin-$Fe(OH)_3$-Sols grösser sind als die des $Fe(OH)_3$-Sols. Die Sole sind allerdings beide noch nicht auflösbar, aber die erstern Sole sind trotz ihrer grossen Klarheit dem Auge deutlich etwas trüber als die überaus klaren $Fe(OH)_3$-Sole. Ein weiterer Grund wird noch später (S. 321—322) angeführt werden.

Es erhebt sich nun weiter die Frage: Wie erklärt sich die ausgesprochene Abnahme der Sensibilisierung mit steigendem $Fe(OH)_3$-Gehalt, und eng damit zusammenhängend, wie muss man sich die Albumin-$Fe(OH)_3$-Teilchen aufgebaut denken? Man könnte annehmen, dass die an dem $Fe(OH)_3$ gebundene Albuminmenge bei kleinen $Fe(OH)_3$-Gehalten grösser ist als bei grössern, und dass deswegen die Teilchen bei kleinem $Fe(OH)_3$-Gehalt schwächer geladen sind. Diese Annahme erscheint zunächst recht willkürlich und absichtlich. Sie lässt sich aber tatsächlich durch Versuche sicher stellen. Schon äusserlich fällt einem auf, dass die koagulierten Flocken in Solen mit weniger $Fe(OH)_3$ viel heller sind als in Solen mit viel $Fe(OH)_3$; es sieht so aus, als ob in erstern mehr Albumin auf eine gegebene $Fe(OH)_3$-Menge kommt als in letztern. Dies lässt sich auch quantitativ nachweisen. Es wurden einfach Albumin-$Fe(OH)_3$-Sole mit verschiedenem $Fe(OH)_3$-Gehalt mit der gleichen $NaCl$-Menge gefällt und in der über den Flocken stehenden Lösung das Eiweiss nach Kjeldahl bestimmt. 25 ccm Albuminsol, dessen Gehalt 8·04 g im Liter war, wurden mit 7 ccm $Fe(OH)_3$-Sol, die 0·5, 1, 2, 5, 7 ccm von dem ursprünglichen $Fe(OH)_3$-Sol enthielten, und dann mit 5 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaCl$-Lösung versetzt; nach zweistündigem Stehen wurde die Flüssigkeit klar zentrifugiert, und ihr Albumingehalt festgestellt.

Die Resultate finden sich in Tabelle 8. Diese Ergebnisse wurden durch eine Reihe weiterer ähnlicher Versuche, die hier nicht mitgeteilt sind, bestätigt.

Diese Versuche zwingen nun zu einer Reihe weiterer Folgerungen. Sie lehren einmal, dass in den $Fe(OH)_3$-armen Solen stets freies Albumin

[1]) Der kolloide Schwefel. — Nov. Act. R. Soc. scient. upsalensis S. 155 (1913).

Tabelle 8.

ccm des ursprünglichen $Fe(OH)_3$-Sols, die zugesetzt wurden	Konzentration des Albuminsols nach der Ausfällung in g i. L.	Auf 1 g $Fe(OH)_3$ aufgenommene Menge Albumin in g
7	1·25	0·98
5	1·55	1·22
2	2·56	2·33
1	3·47	3·15
0·5[1])	5·51	2·9

vorhanden ist, das nicht mit gefällt wird. „Überschüssig zugesetztes" $Fe(OH)_3$-Sol (siehe S. 310) bedeutet also nicht notwendig, dass alles Albumin irgendwie an $Fe(OH)_3$ gebunden ist. Man sieht weiter, dass die gebundene Albuminmenge mit der Albuminkonzentration in der Lösung wächst. Und nun wird die Tatsache, dass eine kleine Menge $Fe(OH)_3$ relativ mehr Albumin aufnimmt, ganz durchsichtig: es ist wie bei einer Adsorption, wo bei einer kleinen Menge Adsorbens die Konzentration in der Lösung grösser ist und damit die pro Gramm Adsorbens aufgenommene Menge auch grösser.

Ob es sich hierbei wirklich um eine Adsorption handelt, bei der das $Fe(OH)_3$ Adsorbens ist, möchten wir noch dahingestellt sein lassen. Eine bildliche Wiedergabe von Tabelle 8 lässt ohne weiteres erkennen, dass bei kleinen Konzentrationen die aufgenommene Menge wie bei einer Verteilung nach dem Henryschen Satz der Konzentration in der Lösung einfach proportional ist. Von einer bestimmten höhern Konzentration an — etwa 3·5 g im Liter — tritt eine Sättigung ein. Ähnliche Adsorptionskurven — die durchaus von der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme abweichen — sind mehrfach vor allem von Marc[2]) beschrieben worden, z. B. bei der Adsorption von Ponceau RR an $BaSO_4$. Aber wie man später sehen wird, ist der Vorgang nicht glatt umkehrbar, und die verringerte Ladung der $Fe(OH)_3$-Teilchen deutet darauf hin, dass bei der Bindung der negativ elektrischen Albuminteilchen an den positiven $Fe(OH)_3$-Teilchen elektrische Faktoren zu berücksichtigen sind.

Da aber zweifellos das $Fe(OH)_3$ die Rolle des Adsorbens übernimmt, d. h. nicht frei in der Lösung verbleibt, so folgt weiter aus diesen Tatsachen, dass man schwer annehmen kann, es umhülle das Albumin; als Adsorbens betrachtet, müsste es doch eher vom Albumin umhüllt werden. Das anzunehmen, geht aber wiederum wohl nicht an,

[1]) In diesem Versuch wurden einfach 25 ccm Albuminsol mit 0·5 ccm $Fe(OH)_3$-Sol und 5 ccm $NaCl$-Lösung vermengt.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 641 (1913): vor allem z. B. S. 653—654.

wenn man die Ladung der Teilchen, ihr Verhalten bei der Flockung u. a. m. in Rücksicht nimmt.

So wird man zu der Auffassung gedrängt, es handele sich nicht um eine Umhüllung des Albumins durch $Fe(OH)_3$, aber eher etwa um eine Aneinanderlagerung beider Teilchenarten, bei der die positive Ladung des $Fe(OH)_3$ zwar verringert wird, im ganzen aber überwiegt und den Teilchen ein Verhalten aufzwingt, das dem eines positiven Suspensionskolloids entspricht.

Dass es sich nicht um eine Umhüllung von Albumin durch $Fe(OH)_3$ handeln kann, wird durch Versuche anderer Art noch entschiedener nahe gelegt. Wenn man zu einem Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol mehr hochdialysiertes Albuminsol tropfenweise hinzufügt, so bewirken zwar nicht die ersten Tropfen, wohl aber weitere eine Trübung, die beim Umrühren verschwindet; man kann so auch bei einem kleinen $Fe(OH)_3$-Gehalt eine mehr oder minder grosse Menge Albuminsol hinzugeben und behält ein weitgehend klares Sol. Einen Schein trüber wie das ursprüngliche Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol ist es allerdings, und unter dem Ultramikroskop lässt es sich glatt auflösen und gibt ein schönes Bild mit vielen lebhaft bewegten Teilchen. Der Einfluss des nachträglich hinzugefügten Albumins liegt in dem gleichen Sinn wie der des ursprünglich hinzugegebenen: es verringert die positive Ladung. Das Sol ist immer noch positiv, aber unter ähnlichen Bedingungen, wie den oben S. 318 erwähnten — 25 ccm vom selben Albuminsol + 2 ccm $Fe(OH)_3$-Sol + 4 ccm Albuminsol — wurden nur 3 mm in 15 Minuten von der Grenzfläche zurückgelegt, die Wanderungsgeschwindigkeit ist also 0·00002 cm/Sek. pro Volt/cm, also demgemäss noch deutlich niedriger als bei dem ursprünglichen Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol.

Der kleinern Ladung gemäss ist die Empfindlichkeit noch merklich erhöht, wie schlagend aus Tabelle 9 hervorgeht, in der die Fällungs-

Tabelle 9.

	NaCl-konzentration Millimol i. L.	50 ccm Albuminsol (dasselbe wie in Tabelle 3) + 4 $Fe(OH)_3$-Sol + 10 ccm Albuminsol	50 ccm Albuminsol + 4 $Fe(OH)_3$-Sol + 10 ccm H_2O
1	0·391	ungefällt, klar	ungefällt, klar
2	0·781	etwas trübe	„ „
3	1·56	sehr trübe	„ „
4	3·13	völlig gefällt	etwas trübe
5	6·25	„ „	völlig gefällt
6	12·5	„ „	„ „
7	25	„ „	„ „
8	50	trübe, viele Flocken	trübe, mit Flocken

reihe eines solchen überempfindlichen Sols neben der des ursprünglichen zu finden ist.

Wie man sieht, ist der Fällungswert für *NaCl* noch weiter, von etwa 3 auf 0·78 gesunken. Derartige Versuchsreihen wurden mehrfach wiederholt, immer mit demselben eindeutigen Erfolg. In einem andern Fall sank z. B. der Fällungswert von 2 beim ursprünglichen Sol auf 0·9 beim überempfindlichen.

Man kann also durch nachträglichen Zusatz von Albumin die Teilchen in demselben Sinn weiter verändern, wie es schon durch die ursprüngliche Mischung von Albumin und $Fe(OH)_3$-Sol geschehen ist, d. h. man kann sie albuminreicher und dadurch weniger positiv machen. Es liegt nur nahe, anzunehmen, dass dies weitere Albumin sich mit dem schon an den $Fe(OH)_3$-Teilchen vorhandenen vereinigt. Dies wäre aber kaum denkbar, wenn $Fe(OH)_3$ eine völlige Hülle um das Albumin bildete. Es ist also wohl wahrscheinlicher, Albumin und $Fe(OH)_3$ nur aneinander gelagert sein zu lassen. Vom Standpunkt einer adsorptionsähnlichen Bindung ist es natürlich nur verständlich, dass eine Vermehrung der Albuminkonzentration die vom $Fe(OH)_3$ aufgenommene Albuminmenge vermehrt.

Nun wurde auch der umgekehrte Versuch angestellt, ob man durch Zusatz von Wasser und eine dadurch bewirkte Verminderung der Albuminkonzentration die positive Ladung erhöhen und damit zusammenhängend die Empfindlichkeit erniedrigen könne. Dies gelang aber nicht, wie Tabelle 10 erkennen lässt.

Tabelle 10.

Albuminsol wie in Tabelle 7.

	NaCl-Konzentration Millimol i. L.	50 Albuminsol + 4 $Fe(OH)_3$-Sol	25 Albuminsol + 2 $Fe(OH)_3$Sol + 25 H_2O
1	1·56	ungefällt, klar	ungefällt, klar
2	3·13	trübe	trübe
3	6·25	völlig gefällt	völlig gefällt
4	12·5	„ „	„ „
5	25	„ „	„ „
6	50	trübe, mit Flocken	trübe, mit Flocken
7	100	kaum trübe	kaum trübe
8	200	ungefällt, klar	—

Die Bindung des Albumins durch das $Fe(OH)_3$ lässt sich also nicht umkehrbar rückgängig machen; dies spricht gegen eine einfache Adsorption und zugunsten der Mitwirkung elektrischer Faktoren. Hier

verdient bemerkt zu werden, dass Biltz[1]) die Adsorption von Eiweiss durch ein $Fe(OH)_3$-Gel und durch Zellulose quantitativ untersucht hat. Auch in diesen Fällen findet er, dass die Aufnahme nicht völlig umkehrbar ist, und dass beim $Fe(OH)_3$-Gel in höhern Eiweisskonzentrationen die adsorbierten Mengen viel kleiner sind, als es der Adsorptionsisotherme entspricht, d. h. man strebt einer Sättigung zu, die allerdings bei ihm nicht völlig erreicht wurde. Es steht dies alles durchaus im Einklang mit den oben und den auf S. 320 erwähnten Ergebnissen.

Die bisherigen Ergebnisse bauen sich wohl durchaus folgerichtig und in sich geschlossen auf: Albumin- und $Fe(OH)_3$-Teilchen vereinigen sich zu gröbern Flocken, die aber immer noch sehr klein sind und hinreichend positiv geladen, um die Stabilitätsverhältnisse eines positiven Suspensionskolloids zu zeigen. Die Ladung ist aber gegen die der Teilchen des ursprünglichen $Fe(OH)_3$-Sols merklich verringert — bewiesen durch die Abnahme der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit —, die Empfindlichkeit gegen die Anionen ist daher beträchtlich gesteigert — Sensibilisierung. Das Eiweiss verteilt sich zwischen Lösung und $Fe(OH)_3$-Teilchen — bewiesen durch das bei der Flockung in der Lösung zurückbleibende Albumin. Da die Konzentration in der Lösung bei kleinem $Fe(OH)_3$-Zusatz grösser bleibt als bei grösserem, ist bei kleinem $Fe(OH)_3$-Gehalt auch die vom $Fe(OH)_3$ aufgenommene Menge Albumin grösser, was sich experimentell bewahrheitet. Eine Folge hiervon ist die Abnahme der Sensibilisierung mit wachsendem $Fe(OH)_3$-Gehalt. Vergrössert man den Albumingehalt durch nachträglichen Albuminzusatz, so wird noch mehr Albumin von den $Fe(OH)_3$-Teilchen aufgenommen, die Ladung sinkt noch mehr — wiederum mit Hilfe der Kataphorese beweisbar —, die Empfindlichkeit gegen die Anionen wird noch grösser — Überempfindlichkeit. Dies spricht dagegen, dass das $Fe(OH)_3$ das Albumin umhüllt, denn man möchte annehmen, dass das nachträglich hinzugefügte Albumin sich mit dem ursprünglich gebundenen vereinigt. Durch Verdünnen eines Albumin-$Fe(OH)_3$-Sols lässt sich nicht die gebundene Albuminmenge verringern, damit die Ladung steigern, die Empfindlichkeit erniedrigen. Dieser Mangel an Umkehrbarkeit macht es unwahrscheinlich, dass die Bindung des Albumins durch das $Fe(OH)_3$ eine einfache Adsorption ist.

Es schien von Wert zu sein, das Auftreten dieser Sensibilisierung auch noch für ein anderes System zu bestätigen. Da sie früher schon Frau Gatin-Gruzewska[2]) bei der Einwirkung von Glykogenlösung, $Fe(OH)_3$-Sol und Na_2SO_4 beschrieben

[1]) Biochem. Zeitschr. **23**, 27 (1909).

[2]) Compt. rend. de la Soc. de Biol. **58**, 698 (1906).

hatte, diese Versuche aber in ziemlich verschiedener Weise angestellt worden waren, wiederholten wir sie in der Art, wie wir die Versuche mit Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol ausgeführt hatten. Allerdings hatten wir nicht ein so reines Glykogenpräparat[1]) zur Hand wie sie, sondern wir mussten uns mit einem Präparat begnügen, das folgendermassen behandelt worden war: Glykogen (von Kahlbaum) wurde in 1%iger Lösung eine Woche lang in Dialysierhülsen (von Schleicher und Schüll) dialysiert, dann zentrifugiert und diese Lösung für die nachfolgenden Versuche verwendet. Da sich bei der Dialyse sehr viele Flocken (wohl Verunreinigung) abgeschieden hatten, so war der Gehalt der Lösung nach der Dialyse viel geringer als 1%. Diese ausgesprochen opaleszente Glykogenlösung wird auf Zusatz von $Fe(OH)_3$-Sol zunächst stärker trübe, klärt sich aber dann bei weiterem Zusatz zu einem Glykogen-$Fe(OH)_3$-Sol. Wie die nachfolgende Tabelle erkennen lässt, ist die Sensibilisierung sehr deutlich, wenn auch nicht so stark wie beim Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol. Es wurden bei den Versuchen stets zu 2 ccm des Glykogen-$Fe(OH)_3$-Sols 0·5 ccm der $NaCl$-Lösung hinzugefügt; die Elektrolytkonzentrationen beziehen sich auf die Werte nach der Verdünnung.

Tabelle 11.

Glykogen-$Fe(OH)_3$-Sol mit Glykogen und $Fe(OH)_3$ in verschiedenem Verhältnis. Zum Vergleich reines $Fe(OH)_3$-Sol: 10 ccm H_2O + 2 ccm $Fe(OH)_3$-Sol.

	$NaCl$-konzentration Millimol i. L.	I. 10 ccm Glykogensol + 1 ccm $Fe(OH)_3$-Sol	II. 10 ccm Glykogensol + 2 ccm $Fe(OH)_3$-Sol	III. 10 ccm Glykogensol + 4 ccm $Fe(OH)_3$-Sol	IV. Reines $Fe(OH)_3$-Sol
1	25	ungefällt, klar	trübe (?)	ungefällt, klar	ungefällt, klar
2	50	trübe	sehr trübe	trübe	„ „
3	100	sehr trübe	völlig gefällt	sehr trübe	„ „
4	200	völlig gefällt	„ „	völlig gefällt	trübe

Wie man sieht, liegt der Fällungswert für das Glykogen-$Fe(OH)_3$-Sol bei etwa 25 Millimol, während der für das reine $Fe(OH)_3$-Sol bei ungefähr 100 Millimol liegt.

3. Die obere Nichtfällungszone.

Aus den Tabellen 1 und den folgenden und der Fig. 1 geht sehr deutlich hervor, dass bei höhern Elektrolytkonzentrationen wieder eine Nichtfällungszone auftritt, die Teilchen werden bei grösserem Elektrolytgehalt von neuem peptisiert. Zur Erklärung dieser Tatsache wird man nach ähnlichen Erscheinungen suchen. Bei den ausgesprochenen Suspensionskolloiden wird man sie kaum nachweisen können. Umladungen, „unregelmässige Reihen" sind dort bei Salzen wie $NaCl$, Na_2SO_4 u. dgl. wohl nie beobachtet worden, sondern nur bei Salzen der Schwermetalle. Wohl aber findet man völlig übereinstimmende Erscheinungen bei Emulsionskolloiden, vor allem z. B. bei Lösungen der Globuline, des Kaseins u. dgl. So entspricht das Verhalten unseres Albumin-$Fe(OH)_3$-

[1]) Gatin-Gruzewska, Pflügers Arch. **102**, 569 (1904); **103**, 287 (1904).

Sols weitgehend dem von Frl. Chick[1]) untersuchten Verhalten eines durch etwas *HCl* gelösten Kaseins. Dieses Sol ist zunächst, wie in unserem Fall, positiv geladen; es wird von Na_2SO_4 in kleinen Konzentrationen gefällt, in grössern peptisiert, wobei die Ladung der Teilchen negativ wird. Neben dem *Na*-Sulfat zeichnet sich in erster Linie das *Na*-Citrat aus, indem es schon in viel kleinern Konzentrationen peptisiert, während *NaCl* — wie aus ähnlichen Versuchen an Globulinsolen hervorgeht — erst bei höhern Konzentrationen in diesem Sinne wirkt.

Beim Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol liess sich einmal zeigen, dass in der obern Nichtfällungszone die Teilchen umgeladen sind. Die Kataphorese — die jetzt notwendig mit dem Michaelisschen Apparat (siehe oben S. 310) untersucht werden musste wegen des grossen Elektrolytgehalts — ergab eine unzweideutige Wanderung zum positiven Pol.

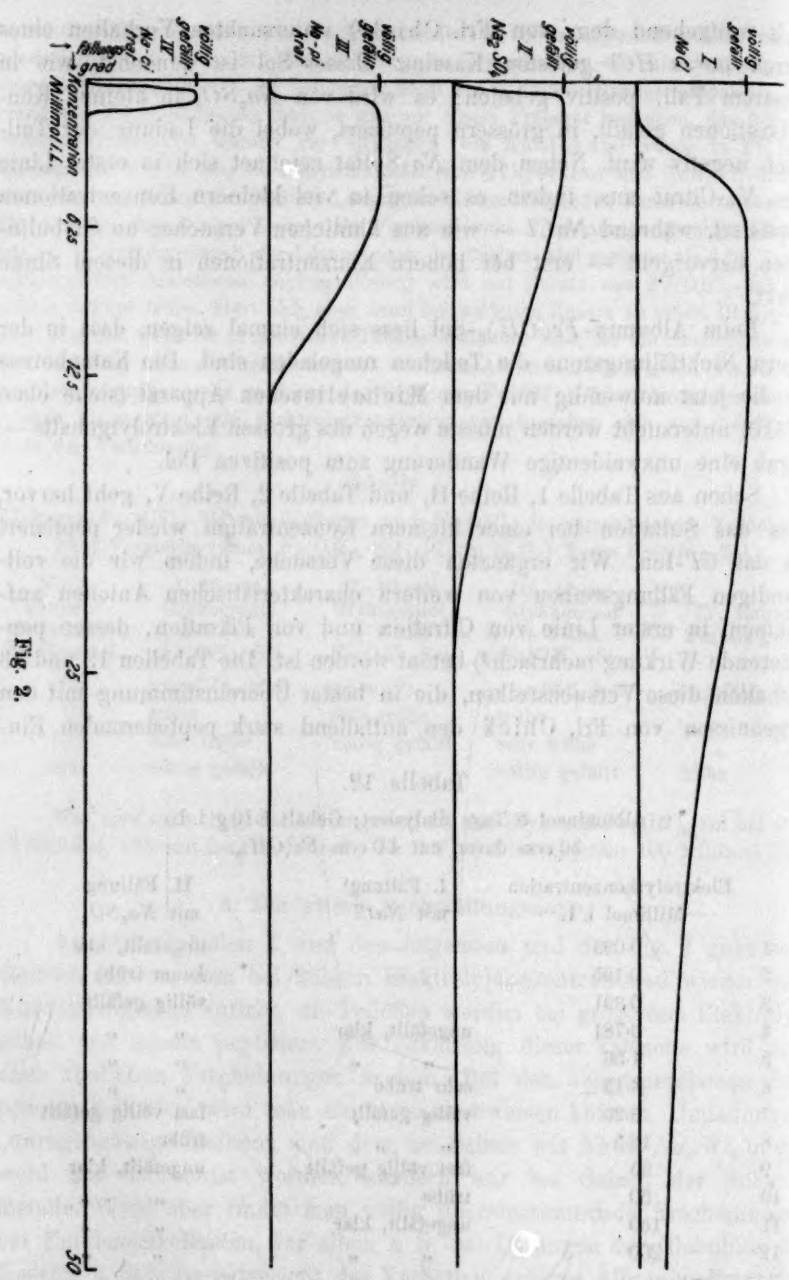
Schon aus Tabelle 1, Reihe II, und Tabelle 2, Reihe V, geht hervor, dass das Sulfation bei einer kleinern Konzentration wieder peptisiert als das *Cl'*-Ion. Wir ergänzten diese Versuche, indem wir die vollständigen Fällungsreihen von weitern charakteristischen Anionen aufnahmen, in erster Linie von Citration und von Pikration, dessen peptisierende Wirkung mehrfach[2]) betont worden ist. Die Tabellen 12 und 13 enthalten diese Versuchsreihen, die in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Frl. Chick den auffallend stark peptisierenden Ein-

Tabelle 12.

Albuminsol 5 Tage dialysiert; Gehalt 8·10 g i. L.
50 ccm davon mit 4·0 ccm $Fe(OH)_3$.

	Elektrolytkonzentration Millimol i. L.	I. Fällung mit *NaCl*	II. Fällung mit Na_2SO_4
1	0·093	—	ungefällt, klar
2	0·195	—	kaum trübe
3	0·391	—	völlig gefällt
4	0·781	ungefällt, klar	„ „
5	1·56	„ „	„ „
6	3·13	sehr trübe	„ „
7	6·25	völlig gefällt	fast völlig gefällt
8	12·5	„ „	trübe
9	25	fast völlig gefällt	ungefällt, klar
10	50	trübe	„ „
11	100	ungefällt, klar	„ „
12	200	„ „	„ „

[1]) Biochem. Journ. 7, 318 (1913), vor allem S. 336.
[2]) Siehe Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 462 (1906).



fluss von Citration erkennen lassen. In Fig. 2 sind die Resultate bildlich dargestellt. Tabelle 14 zeigt, dass bei Abwesenheit von Albumin

die peptisierende Wirkung von Citrat und Pikrat nicht vorhanden ist. Tabelle 15 erlaubt einen Vergleich zwischen der fällenden und peptisierenden Wirkung der benutzten Elektrolyte.

Tabelle 13.

Albuminsol und Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol dasselbe wie in Tabelle 12.

	Elektrolytkonzentration Millimol i. L.	III. Fällung mit *Na*-Pikrat	IV. Fällung mit *Na*-Citrat
1	0·05	—	ungefällt, klar
2	0·10	—	„ „
3	0·20	—	nicht völlig gefällt
4	0·25	ungefällt, klar	—
5	0·40	—	völlig gefällt
6	0·50	ungefällt, klar	„ „
7	0·80	—	„ „
8	1·00	völlig gefällt	nicht völlig gefällt
9	1·33	—	ungefällt, klar
10	2·00	völlig gefällt	„ „
11	4·00	„ „	„ „
12	10·0	nicht völlig gefällt	—
13	13·3	ungefällt, klar	—
14	20·0	„ „	ungefällt, klar

Tabelle 14.

Reines $Fe(OH)_3$-Sol.

	Elektrolytkonzentration Millimol i. L.	I. Fällung mit *Na*-Pikrat	II. Fällung mit *Na*-Citrat
1	0·25	—	ungefällt, klar
2	0·5	—	völlig gefällt
3	1	—	„ „
4	2	klar, ungefällt	„ „
5	3	völlig gefällt	„ „
6	10	„ „	„ „
7	20	—	„ „
8	30	völlig gefällt	„ „
9	50	—	„ „
10	100	—	„ „
11	300	—	„ „

Tabelle 15.

Elektrolyt	Fällungswert des $Fe(OH)_3$-Sols	Fällungswert des Albumin-$Fe(OH)_3$-Sols	Beginn der obern Nichtfällungszone beim Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol
NaCl	37	2·3	100
Na_2SO_4 (K_2SO_4)	0·59	0·29	25
Na-Pikrat	2·5	0·8	13
Na-Citrat	0·38	0·15	1·3

Es ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass die peptisierende Wirkung der Elektrolyte hier auf den gleichen Ursachen beruht, wie bei den oben erwähnten Eiweissolen.

Was die Erklärung dieser Wirkung angeht, so möchte Frl. Chick bei den hochwertigen, stark adsorbierbaren Anionen, wie dem Citration wesentlich eine von der starken Adsorption des Anions hervorgerufene elektrische Aufladung und Dispersion als massgebend ansehen. Bei den schwach wirkenden Anionen wie Cl' möchte sie daneben an eine chemische Lösewirkung denken. Wir können dieser Auffassung nur zustimmen. Höchstens könnte man fragen, ob es nötig ist, eine chemische Lösewirkung besonders zu unterscheiden; es wäre ja möglich, dass bei einem schwach wirkenden Anion, wie dem Cl'-Ion, an sich eine sehr hohe Konzentration genommen werden muss, um die durch Adsorption und negative Aufladung hervorgerufene Dispersion zu erzielen.

In diesem Zusammenhange sei noch besonders auf eine Untersuchung von Gengou[1]) hingewiesen, der eingehend die peptisierende Wirkung des Citrations auf eine Reihe von Stoffen verfolgt und in einigen Fällen quantitativ die starke Adsorption des Citrations nachgewiesen hat.

Da Gengou[2]) die Berechnung nicht durchgeführt hat, möchten wir nebenbei erwähnen, dass für die Adsorption von Citration durch $BaSO_4$ die Adsorptionsisotherme $a = \alpha c^{\frac{1}{n}}$ gültig ist, wie folgende Tabelle zeigt. — a ist die pro Gramm Adsorbens adsorbierte Menge, c die Konzentration in der Lösung, α und $\frac{1}{n}$ sind Konstanten.

Tabelle 16.

$$\alpha = 0{\cdot}01424; \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}3655.$$

c (Millimol i. L.)	a (beob.) Millimol pro Gramm Adsorbens	a (berechn.)
0·014	0·0022	0·0020
0·028	0·0025	0·0026
0·050	0·0030	0·0033
0·087	0·0034	0·0041
0·109	0·0050	0·0046
0·115	0·0039 (?)	0·0046
0·146	0·0053	0·0051
0·179	0·0057	0·0055

Die ausgesprochene Fähigkeit des Citrations, zu peptisieren, wurde von uns in einer grossen Reihe von Fällen wiedergefunden. Es wurden einige qualitative Versuche in dieser Richtung durchgeführt, die wohl durchaus verdienen würden, eingehender bearbeitet zu werden. Man kann einmal Flocken mit Na-Citrat peptisieren,

[1]) Arch. Internation. d. Physiol 7, 1 (1908).
[2]) Arch. Internation. d. Physiol. 7, 84 (1908).

die ein anderes Emulsionskolloid enthalten als Albumin, so z. B. die Flocken, die entstehen, wenn man das $Fe(OH)_3$-Sol mit Glykogen, bzw. Saponinlösung fällt; oder aber, man kann die Flocken mit *Na*-Citrat dispergieren, die man beim Fällen von Albuminsol mit andern Suspensionskolloiden gewinnt. Dies gilt einmal von den mit As_2S_3-Sol ausgefällten Flocken. Mit einem nach Biltz[1]) hergestellten Vanadinpentoxydsol (negativ) bekommt man mit Albuminlösung eine sehr charakteristische gallertartige Fällung, die von *Na*-Citratlösung wie von einer konzentrierten *NaCl*-Lösung peptisiert wird. Schliesslich wurde eine im Handel vorkommende Lipoidlösung (Phosphosan[2]) in Wasser, ein ausgesprochen negatives Suspensionskolloid) benutzt; die milchige Fällung, die sie mit Albuminsol gibt, wird gleichfalls von *Na*-Citrat dispergiert.

Das Bild, das man sich also jetzt von den Vorgängen in der obern Nichtfällungszone macht, wäre folgendes: die Fällung des ursprünglich positiven Albumin-$Fe(OH)_3$-Sols wird nach bekannter Erfahrung durch die Adsorption der Anionen bedingt. Sobald deren Konzentration und damit die adsorbierte Menge einen bestimmten Wert überschreitet, kommt es nicht nur zur Entladung der positiven Teilchen, es fängt die negativ aufladende Wirkung der Anionen auf das Albumin der Albumin-$Fe(OH)_3$-Teilchen an, zu überwiegen, und damit gewinnt auch die negative Ladung des Albumins in den Albumin-$Fe(OH)_3$-Teilchen die Oberhand. Die Teilchen werden zu einem negativen Eiweissol dispergiert, in dem im Gegensatz zum ursprünglichen Sol jetzt das $Fe(OH)_3$ in gewissem Sinne latent ist. Vorerst steht auch nichts der Annahme im Wege, dass das negativ aufgeladene Albumin der Teilchen zunächst das $Fe(OH)_3$ umhüllt, und dann erst die Dispersion statthat.

Man könnte sich darüber wundern, dass das Albumin durchaus notwendig ist, damit eine obere Nichtfällungszone auftritt. Dass dies der Fall ist, geht unverkennbar aus Tabelle 14 und Tabelle 6 hervor: Tabelle 14 zeigt, dass reine $Fe(OH)_3$-Sole auch bei Citrat und Pikrat keine obere Nichtfällungszone geben; Tabelle 6 lehrt, dass sie verschwindet, sobald das $Fe(OH)_3$ in gewissem Betrage überwiegt.

Wahrscheinlich erklärt sich dies daraus, dass die ausgefällten reinen $Fe(OH)_3$-Flocken von diesen stark fällenden Anionen rasch in gröbere Flocken umgewandelt werden, die sich nicht mehr dispergieren lassen. Man weiss ja nach Untersuchungen von Freundlich und Schucht[3]) und weitern noch unveröffentlichten neuern Versuchen, dass die Geschwindigkeit des Gröberwerdens schon ausgefällter Flocken auf das

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1098 (1904).
[2]) Von Blattmann & Co., Wädenswil (Schweiz).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 660 (1913).

engste mit der Koagulationsgeschwindigkeit zusammenhängt: die rasch koagulierenden Ionen bedingen auch ein rasches Gröberwerden, d. h. ein rasches Verschwinden der Dispersionsfähigkeit. Beim $Fe(OH)_3$-Sol liegen glücklicherweise ausdrückliche Angaben in dieser Richtung vor: nach Linder und Picton[1]) lassen sich Flocken von $Fe(OH)_3$, die mit den schwachfällenden 1-wertigen anorganischen Anionen koaguliert worden waren, glatt durch Auswaschen wieder dispergieren; bei den viel stärker flockenden 1-wertigen organischen Anionen gelingt das Peptisieren beim Auswaschen nur teilweise; mit den stark fällenden 2-wertigen Anionen gelingt das Peptisieren der Flocken überhaupt nicht mehr.

Bei den Albumin-$Fe(OH)_3$-Flocken wird das dazwischen gelagerte Albumin einmal rein mechanisch das Gröberwerden der $Fe(OH)_3$-Flocken verhindern und so die Dispersionsmöglichkeit erhalten; ganz abgesehen von der Hemmung, die solche Hüllen von Kolloiden auf die Kristallisationsgeschwindigkeit ausüben. Und um die ersten Schritte zur Kristallisation dürfte es sich bei diesem Gröberwerden handeln. Daneben neigt auch sicher das Albumin an sich weniger zum Gröberwerden und bleibt leichter dispergierbar; es zeigt ja als Emulsionskolloid die Fähigkeit, nach dem Aussalzen oder Eindampfen glatt wieder gelöst werden zu können.

Es ist diese Erklärung wohl wahrscheinlicher als die andere Möglichkeit, dass das $Fe(OH)_3$ bei der Adsorption der Anionen eine Sättigung zeigt, und es deshalb nicht weiter negativ aufgeladen wird, während diese Sättigung bei dem Albumin fehlt oder erst bei viel höhern Konzentrationen eintritt.

Es wurde oben gesagt, dass in der obern Nichtfällungszone die Teilchen zu einem Eiweissol dispergiert sind. In der Tat entsprechen die Fällungsbedingungen in dieser Zone denen eines elektrolythaltigen Eiweissoles; so fällen z. B. in grossen Konzentrationen $ZnSO_4$ und $HgCl_2$.

Übrigens sind die Albumin-$Fe(OH)_3$-Sole in der obern Nichtfällungszone deutlich trüber als die ursprünglichen Albumin-$Fe(OH)_3$-Sole und lassen sich meist, wenn auch nicht immer, im Kardioidultramikroskop auflösen.

Gelegentlich tauchte der Zweifel auf, ob die Wirkung der Anionen unmittelbar sei, oder ob sie nicht irgendwie eine Verschiebung in der Konzentration des OH'-Ions bedingen, das als das eigentlich Wirksame zu betrachten wäre. Denn das OH'-Ion dispergiert hier wie in vielen andern Fällen in ausgesprochener Weise; setzt

[1]) Journ. Chem. Soc. 87, 1926 u. folg. (1905).

man zu einem Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol so viel $NaCl$, dass eine starke Trübung entsteht — also etwa so viel, dass die Lösung 12·5 bis 6·25 Millimol im Liter enthält —, so kann man mit 0·5 ccm einer 0·01-norm. $NaOH$-Lösung — nach der Verdünnung ist die Lösung ca. 0·001-norm. — die Trübung zum Verschwinden bringen. Wir haben diese Verhältnisse noch nicht eingehender untersucht, da wir vorerst Alkali- und Säurealbumin grundsätzlich ausscheiden wollten. Aber es schien doch wichtig, mit Hilfe von Gasketten zu prüfen, ob irgendwie merkbare Verschiebungen in der H'-Ionkonzentration vorhanden sind, wenn man eine reine $NaCl$-Lösung von einem Gehalt, wie er der obern Nichtfällungszone entspricht, mit einer ebenso konzentrierten albuminhaltigen, bzw. Albumin-$Fe(OH)_3$-haltigen $NaCl$-Lösung vergleicht. Eine merkbare Verschiebung war aber nicht zu beobachten. Eindeutig gegen diese Auffassung spricht aber wohl die Tatsache, dass das Salz einer so starken Säure wie der Pikrinsäure in so kleinen Konzentrationen (13 Millimol i. L.) peptisiert; an eine OH'-Ionwirkung ist da offenbar nicht zu denken.

Wir legten uns auch noch die Frage vor, ob sich nicht die dispergierende Wirkung der Elektrolyte unmittelbar in Veränderungen der elektrolythaltigen Albumin-$Fe(OH)_3$-Sole (25 ccm Albuminsol + 2 ccm $Fe(OH)_3$-Sol + 5 ccm $NaCl$-Lösung normal) verglichen mit einer elektrolytfreien (wie oben, nur 5 ccm H_2O statt der $NaCl$-Lösung) verraten würde. Aber weder die Oberflächenspannung, noch die Zähigkeit erwies sich als merkbar verschieden.

Oben auf S. 309 wurde erwähnt, dass ein möglichst globulinfreies Sol sich bezüglich der Fällung nicht wesentlich von einem weniger streng gereinigten unterscheidet, dass also die Erscheinungen der Sensibilisierung und der obern Nichtfällungszone nicht etwa durch die in unsern Albuminsolen vorhandenen Globulinreste beeinflusst oder gar hervorgerufen sind. Tabelle 17 bringt die Fällungsreihe mit dem oben beschriebenen, durch Fällung mit $MgSO_4$ möglichst globulinfrei bereiteten Sol; zum Vergleich ist die Versuchsreihe IX von Tabelle 3 mit aufgeführt, die ein in der gewöhnlichen Weise hergestelltes Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol betrifft, dessen Zusammensetzung weitgehend der des andern entspricht.

Tabelle 17.

Globulinfreies Albuminsol; Gehalt 8·84 g i. L.
Davon 50 ccm + 3·8 ccm $Fe(OH)_3$-Sol.
Zum Vergleich Reihe IX der Tabelle 3.

	$NaCl$-Konzentration Millimol i. L.	Globulinfreies Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol	Gewöhnliches Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol
1	1·56	ungefällt, klar	ungefällt, klar
2	3·13	trübe, Flocken	etwas trübe
3	6·25	völlig gefällt	völlig gefällt
4	12·5	„ „	„ „
5	25	„ „	„ „
6	50	trübe, keine Flocken	trübe, viele Flocken
7	100	—	ungefällt, klar

4. Fällung von elektrolythaltigem Albuminsol durch $Fe(OH)_3$-Sol.

Die Enteiweissung.

Wir wandten uns jetzt noch der Frage zu: Wie weit lassen sich unsere Erfahrungen am Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol auf die Enteiweissung mit $Fe(OH)_3$-Sol anwenden? Mit andern Worten: Wie weit entspricht die Fällung eines Albumin-$Fe(OH)_3$-Sols durch Elektrolyte der Fällung eines elektrolythaltigen Albuminsols durch $Fe(OH)_3$-Sol?

Zunächst fällt einem eine Unähnlichkeit im Verhalten auf: vermengt man in einem Fall Albuminsol, $Fe(OH)_3$-Sol und $NaCl$-Lösung in der Folge:

$$\text{Albuminsol} \rightarrow Fe(OH)_3\text{-Sol} \rightarrow NaCl\text{-Lösung}, \qquad (1)$$

dann im zweiten Fall bei genau den gleichen Volumen und Konzentrationen in der Folge:

$$\text{Albuminsol} \rightarrow NaCl\text{-Lösung} \rightarrow Fe(OH)_3\text{-Sol}, \qquad (2)$$

so geht die Flockung im zweiten Fall viel rascher von statten als im ersten. Dort haben sich die Flocken oft schon nach Minuten völlig abgesetzt, hier trübt sich die Flüssigkeit ganz allmählich, und die Flockung ist z. B. erst nach mehrern Stunden vollendet.

Dies ist nun durchaus verständlich. Wir dürfen wohl die für die Flockungsgeschwindigkeit erkannten Gesetzmässigkeiten[1]) hier unbedenklich anwenden; sie sind ja dort vor allem auch am $Al(OH)_3$-Sol gewonnen worden, das weitgehend dem $Fe(OH)_3$-Sol gleicht. Die wichtigsten dieser Gesetzmässigkeiten sind: der Fällungsverlauf ist stark autokatalytisch, und seine Geschwindigkeit nimmt enorm mit steigender Elektrolytkonzentration zu, so dass eine gewisse kritische Konzentration besteht, unterhalb der die Fällung sehr lange Zeit beansprucht, während sie bei höhern Konzentrationen sehr rasch verläuft.

Im Fall (2) ist das $NaCl$ praktisch stets im Überschuss. Schon der erste Tropfen $Fe(OH)_3$-Sol gelangt also z. B. in die kritische Elektrolytkonzentration und wird rasch geflockt. Es ist gar nicht Gelegenheit vorhanden, die noch amikronischen Albumin-$Fe(OH)_3$-Teilchen zu bilden, die in den Albumin-$Fe(OH)_3$-Solen vorhanden sind. Gleich bilden sich viel grössere Teilchen, die, wenn überhaupt die Konzentration genügt, weit rascher ausgeflockt werden.

Im Einklang mit dieser Betrachtung ist weiter die Tatsache, dass im Fall (2) mit $NaCl$ die obere Nichtfällungszone verschwindet. Wie man aus Tabelle 1 Reihe II ersieht, beginnt die obere Nichtfällungszone bei

[1]) Siehe vor allem Paine, Kolloidchem. Beihefte 4, 24 (1912); Ishizaka, loc. cit. S. 312.

etwa 25—12·5 Millimol *NaCl*; die Fällungszone für reines $Fe(OH)_3$-Sol beginnt dicht bei 12·5 *NaCl*. Die Tropfen $Fe(OH)_3$-Sol, die in eine albuminhaltige *NaCl*-Lösung von dieser Konzentration tropfen, gelangen sicher in eine Lösung, deren Konzentration im kritischen Gebiet liegt. Sie werden notwendig rasch gefällt und haben keine Gelegenheit, amikronische Albumin-$Fe(OH)_3$-Teilchen zu bilden, die notwendig vorausgesetzt werden müssen, wenn das Cl'-Ion in grössern Konzentrationen peptisieren soll. Tabelle 18 zeigt, dass dies durchaus zutrifft.

Tabelle 18.

50 ccm Albuminsol (dasselbe wie in Tabelle 3), 4 ccm $Fe(OH)_3$-Sol, 1 ccm *NaCl*-Lösung.

	NaCl-Konzentration Millimol i. L.	Albuminsol + $Fe(OH)_3$-Sol + *NaCl*-Lösung	Albuminsol + *NaCl*-Lösung + $Fe(OH)_3$-Sol
1	3·13	trübe	ungefällt, klar
2	6·25	völlig gefällt	völlig gefällt
3	12·5	„ „	„ „
4	25	„ „	„ „
5	50	trübe, mit Flocken	„ „
6	100	kaum trübe	„ „
7	200	ungefällt, klar	„ „
8	500	—	„ „

Wie sich die Mengen des vom $Fe(OH)_3$ aufgenommenen Albumins in den beiden Fällen unterscheiden werden, ist nicht ganz leicht von vornherein anzugeben. Man könnte einmal denken, dass wegen der eben auseinandergesetzten Geschwindigkeitsverhältnisse die Bindung von Albumin überhaupt stark zurücktritt. Andererseits wird man sich erinnern, dass solche Bindungen — die man wohl nicht als Adsorption schlechtweg bezeichnen möchte, die aber doch der Adsorption ähneln — meist sehr schnell vor sich gehen; wenn also auch die $Fe(OH)_3$-Teilchen unter den besprochenen Bedingungen rasch von Amikronen zu Mikronen werden, so haben sie doch wohl reichlich Zeit genug, Albumin aufzunehmen. Tatsächlich scheint dies letztere weitgehend zuzutreffen, wenigstens bei kleinen $Fe(OH)_3$-Mengen, und die in beiden Fällen gebundene Menge Albumin ist keineswegs sehr verschieden, wie aus Tabelle 19 zu erkennen ist. Die Versuche wurden ebenso wie früher angestellt, indem der Albumingehalt der Lösung nach dem Flocken kjeldahlisiert wurde.

Vergleicht man Tabelle 19 mit Tabelle 8, so stimmen sie fast vollständig überein; die von $Fe(OH)_3$ aufgenommene Menge Albumin ist also wesentlich gleich, mag man erst das Albuminsol mit den $Fe(OH)_3$-

Tabelle 19.

ccm des ursprünglichen $Fe(OH)_3$-Sol, die zugesetzt werden	Konzentration des Albuminsols nach der Ausfällung in g i. L.	Auf 1 g $Fe(OH)_3$ aufgenommene Menge Albumin in Grammen
7	1·76	0·84
5	2·06	1·10
2	2·48	2·39
1	3·51	3·12

Sol vermengen und mit *NaCl* ausfällen oder umgekehrt mit dem $Fe(OH)_3$-Sol ausfällen.

Es wurden auch noch einige Versuche angestellt, um zu prüfen, wieweit die Verhältnisse beim Enteiweissen den von uns untersuchten schärfer und sauberer gefassten Erscheinungen entsprechen. Wir benutzten Albuminsole, die zwei Tage lang dialysiert worden waren; sie enthielten also wohl neben *NaCl* noch andere Elektrolyte, die im Serum von vornherein vorhanden sind. Wie sonst auch, wurde mit bekannten Mengen $Fe(OH)_3$-Sol gefällt, abzentrifugiert und der Albumingehalt in der Lösung nach Kjeldahl bestimmt. Von den verschiedenen gut übereinstimmenden Versuchsreihen dieser Art ist nur eine in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20.

Albuminsol, 2 Tage lang dialysiert; Gehalt 7·9 g i. L.
Davon 25 ccm + 5 ccm $Fe(OH)_3$-Sol, in denen die in Reihe 1 aufgeführten ccm des ursprünglichen $Fe(OH)_3$-Sols enthalten waren.

ccm des ursprünglichen $Fe(OH)_3$-Sols	Konzentration des Albuminsols nach der Ausfällung in g i. L.	Auf 1 g $Fe(OH)_3$ aufgenommene Menge Albumin in Grammen
2·5	1·35	2·09
1·75	2·23	2·31
1·0	3·30	2·63
0·5	4·24	2·77

Aus Tabelle 20 geht hervor, dass die absoluten Werte völlig denen gleich sind, die früher (Tabelle 8 und 19) erhalten worden waren. Ein gewisser Unterschied scheint darin zu liegen, dass die aufgenommenen Mengen mit sinkendem Albumingehalt viel weniger stark abnehmen, als es früher der Fall war, oder mit andern Worten, dass die Sättigung anscheinend schon bei kleinern Konzentrationen erreicht wird. Ob dies allgemein zutrifft, und worauf es beruht, wird sich erst sagen lassen, wenn man etwa den Einfluss der Elektrolyte auf die Aufnahme des Albumins durch $Fe(OH)_3$ näher untersucht hat. Überhaupt kann ja die Frage nach der Bindung des Albumins durch $Fe(OH)_3$ durch unsere Versuche noch nicht als völlig aufgeklärt gelten.

Überblick über die Ergebnisse.

Aus diesen Versuchen geht vor allem folgendes hervor: die Teilchen eines Suspensionskolloids können sich sehr wohl mit Teilchen eines Emulsionskolloids zu komplexen Teilchen vereinigen, die sehr klein und sehr beständig sind, wenn auch ihre Ladung kleiner ist als die der Teilchen des reinen Suspensionskolloids. Derartige komplexe Teilchen können ferner im Gleichgewicht neben den Teilchen des Emulsionskolloids vorhanden sein, in unserem Fall Albumin-$Fe(OH)_3$-Teilchen neben Albuminteilchen. Da die Ladung der komplexen Teilchen merklich geringer ist als die der Teilchen des Suspensionskolloids, so werden sie schon — vorausgesetzt, dass in den komplexen Teilchen zunächst die Natur und Ladung des Suspensionskolloids überwiegt — in sehr viel kleinern Konzentrationen von Elektrolyten gefällt: erhöhte Empfindlichkeit, Sensibilisierung. Bei höhern Elektrolytkonzentrationen überwiegt der aufladende, dispergierende Einfluss der einen Ionenart auf die Teilchen des Emulsionskolloids, die diesem ja in viel höherem Grad unterliegen als die Teilchen des Suspensionskolloids. Der Einfluss des Emulsionskolloids überwiegt dann in den komplexen Teilchen, wir haben eine Peptisierung, eine obere Nichtfällungszone. Man begreift so, wie es überhaupt möglich ist, dass die Gegenwart des Emulsionskolloids zwei anscheinend einander entgegengesetzte Wirkungen ausüben kann: eine Erhöhung der Elektrolytempfindlichkeit bei kleinen Elektrolytkonzentrationen, und doch bei grössern Elektrolytkonzentrationen eine Schutzwirkung.

Wir haben beim Durchsehen der Literatur den Eindruck, als ob sich diese Auffassung sehr allgemein auf ähnliche Kolloidgemische anwenden liesse. Die Sensibilisierung eines Suspensionskolloids durch ein Emulsionskolloid ist, wie oben erwähnt wurde, mehrfach beschrieben worden; die hier gegebene Erklärung auf Grund einer teilweisen Entladung durch die Teilchen des Emulsionskolloids scheint auch in allen diesen Fällen möglich zu sein. Eine durch Elektrolyte hervorgerufene Schutzwirkung ist gleichfalls, soweit wir sehen können, nur bei Emulsionskolloiden beobachtet worden, die sich gut dispergieren lassen. Es wäre der Mühe wert, zu prüfen, ob das dispergierbare Schwefelsol an Stelle des Eiweissols zu treten vermag, und ob es etwa mit $Fe(OH)_3$-Sol gemengt ähnliche Verhältnisse zeigt wie das Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol.

Besonders zu untersuchen wären Gebilde, in denen ein negatives Suspensionskolloid mit einem negativen Emulsionskolloid zusammentrifft. Leider stehen uns so beständige und verhältnismässig reine nega-

tive Suspensionskolloide kaum zur Verfügung, wie wir sie als positive in den bekannten Metallhydroxydsolen kennen. Vielleicht eignet sich das früher erwähnte Molybdändioxydsol oder Vanadinpentoxydsol oder auch das anscheinend recht beständige Niobsäuresol[1]) hierzu; wir beabsichtigen, die Untersuchung in dieser Richtung weiter fortzusetzen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Reihe Angaben über die Eigenschaften möglichst elektrolytfreier Albuminlösungen (aus Rinderserum) bestätigt, so die negative Ladung und die Unfällbarkeit durch Schwermetallsalze ($FeCl_3$, $ZnSO_4$, $HgCl_2$).

2. Weiter liess sich nachweisen, dass die Fällbarkeit von Albuminlösungen durch ein positives Eisenhydroxydsol wie durch ein negatives Molybdändioxydsol um so mehr abnimmt, je elektrolytärmer die Flüssigkeit ist; schliesslich tritt nur eine ganz geringe Trübung auf, die bei weiterem Zusatz des fällenden Sols sich wieder löst.

3. Es wurden die Eigenschaften von Albumin-Ferrihydroxydsolen untersucht, wie man sie erhält, wenn, wie unter 2. erwähnt, eine genügende Menge $Fe(OH)_3$-Sol zu einer sehr elektrolytarmen Albuminlösung zugesetzt wird, und die Eigenschaften dieses Sols mit denen von entsprechenden reinen Eisenhydroxydsolen verglichen. Die Ergebnisse waren:

a) die Albumin-$Fe(OH)_3$-Teilchen sind positiv geladen, aber merklich schwächer als die reinen $Fe(OH)_3$-Teilchen;

b) demgemäss verhält sich ein Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol wie ein positives Suspensionskolloid, das in kleinen Konzentrationen von Elektrolyten gefällt wird, wobei die Natur der Anionen, ihre Wertigkeit und Adsorbierbarkeit vor allem wichtig ist; die zum Fällen nötigen Konzentrationen sind aber bei der geringen Ladung merklich kleiner als beim reinen $Fe(OH)_3$-Sol, das Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol ist empfindlicher geworden (Sensibilisierung);

c) die Empfindlichkeit lässt sich noch weiter erhöhen, wenn man nachträglich zum Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol Albuminlösung hinzusetzt;

d) bei höhern Elektrolytkonzentrationen werden die erst ausgeflockten Teilchen wieder peptisiert (obere Nichtfällungszone); auch hierfür ist, wie bei der Peptisierung von Solen der Globuline, des Kaseins u. a., die Natur der Anionen besonders massgebend, insofern als die höherwertigen und organischen (z. B. SO_4-Ion, Pikration, Citration) be-

[1]) Hauser u. Lewite, Zeitschr. f. angew. Chemie 1912, S. 102.

reits bei sehr viel kleinern Konzentrationen ihre peptisierende Wirkung entfalten;

e) das Albumin ist nicht quantitativ an das $Fe(OH)_3$ gebunden, sondern verteilt sich zwischen diesem und der Lösung. Es gilt nicht die einfache Adsorptionsisotherme, sondern die aufgenommene Menge ist bei kleinen Albuminkonzentrationen dem Gehalt in der Lösung proportional, während bei höhern ein Sättigungswert erreicht wird. Die Aufnahme scheint nicht glatt umkehrbar zu sein;

f) mit steigendem $Fe(OH)_3$-Gehalt verschwindet die Sensibilisierung wie die obere Nichtfällungszone, und die Albumin-$Fe(OH)_3$-Sole gleichen mehr und mehr den reinen $Fe(OH)_3$-Solen.

g) die Albumin-$Fe(OH)_3$-Sole sind zwar dem Auge deutlich etwas trüber wie die reinen $Fe(OH)_3$-Sole, sie lassen sich aber im Kardioidultramikroskop nicht auflösen; dies gelingt aber eher in der obern Nichtfällungszone und meist in einem Sol, dem nachträglich noch Albuminlösung zugesetzt wurde.

4. Alle diese Erscheinungen beim Fällen und Peptisieren lassen sich weitgehend auf Grund der Adsorption der Anionen, ihrer erst entladenden, dann aufladenden Wirkung erklären.

5. Wenn man, statt zum Albumin-$Fe(OH)_3$-Sol Elektrolyte hinzuzusetzen, umgekehrt elektrolythaltige Albuminlösungen mit $Fe(OH)_3$-Sol fällt, so gleichen sich die Verhältnisse weitgehend, vor allem was die Menge des am $Fe(OH)_3$ gebundenen Albumins betrifft; Unterschiede, die in der Art der Fällung deutlich vorhanden sind, lassen sich darauf zurückführen, dass sich die veränderten Bedingungen besonders in der Koagulationsgeschwindigkeit äussern müssen.

Braunschweig, Phys.-chem. Institut der H. Techn. Hochschule.
August 1914.

Piezochemische Studien. XIII.

Der Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit in kondensierten Systemen. II.

Von

Ernst Cohen und H. F. G. Kaiser.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 10. 14.)

Einleitung.

In ihrer Arbeit über den Einfluss des Drucks auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers wiesen Ernst Cohen und de Boer[1]) bereits darauf hin, dass es angezeigt wäre, eine einfachere Reaktion als diese nach der genannten Richtung zu untersuchen. Dies ist denn auch der Zweck der im nachstehenden beschriebenen Studien; dieselben befassen sich mit der Frage, welchen Einfluss der Druck auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetatlösungen durch sehr verdünnte Natronlösungen ausübt.

Zwar hat Rothmund[2]) schon vor längerer Zeit einige orientierende Versuche auf diesem Gebiete ausgeführt, aber es handelte sich damals nur um Drucke bis etwa 500 Atm., während die Versuchstechnik noch in ihren ersten Anfängen war, so dass von Präzisionsmessungen noch nicht die Rede sein konnte. Auch waren die benutzten Lösungen ziemlich konzentriert, so dass einfache Verhältnisse nicht zu erwarten waren.

Bei den hier zu beschreibenden Messungen kamen wässerige $^1/_{50}$-norm. Äthylacetatlösung, sowie $^1/_{50}$-norm. Natronlösungen zur Verwendung, die stets zu gleichen Voluminis gemischt wurden. Das Druckintervall war 1—1500 Atm. Da in diesem Falle sowohl die Dissociations- wie auch die Kompressibilitätsverhältnisse sehr einfach liegen, schien dieses Beispiel unsern Zwecken gut zu entsprechen.

Wir haben zwei Methoden ausgearbeitet, die uns instand setzen,

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 20 (1913).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 168 (1896).

die Reaktionsgeschwindigkeit unter Druck mit derselben Genauigkeit zu messen wie bei 1 Atm.

Die hier beschriebenen Verfahren dürften sich in vielen Fällen anwenden lassen; speziell die elektrische Methode bietet wesentliche Vorteile in den Fällen, in denen sie sich verwenden lässt.

Erstes Kapitel.

Temperatur- und Druckregulierung.

A. Die Reaktionstemperatur.

Da bei den hier zu verwendenden Drucken der Ausgleich der bedeutenden Kompressionswärme längere Zeit in Anspruch nimmt, galt es, eine Versuchstemperatur ausfindig zu machen, bei welcher nach dem Eintreten des Temperaturgleichgewichts des Reaktionsgemisches noch eine genügende Menge Natron, bzw. Äthylacetat vorhanden ist, um die Messungen in einem günstigen Stadium der Reaktion ausführen zu können.

Auf Grund einiger Vorversuche wählten wir zunächst 1·5° als Versuchstemperatur. Später stellte sich heraus, dass unser Reaktionsgemisch beim Ablassen des Drucks in manchen Fällen (bei 1500 Atm.) sich so stark abkühlte, dass es gefror. Da dies zu mancherlei Übelständen Anlass gab, wählten wir schliesslich als Arbeitstemperatur eine solche, die in der Nähe von 2·5° lag.

B. Die Temperaturregulierung.

Aus den Versuchen Warders[1]) ergibt sich, dass der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit in dem von uns untersuchten Gebiet etwa 1·13 ist. Wir konstruierten deshalb einen Thermostaten, der uns instand setzte, auch während des Sommers die Temperatur stets innerhalb $^1/_{100}$ Grad konstant zu halten. Die durch derartige Schwankungen bedingten Abweichungen der Reaktionskonstante von 0·3 % fallen innerhalb der Fehler, die aus andern Quellen stammen. Der Thermostat, in welchem unsere Kompressionsbombe (K. B.) aufgehängt war, bestand aus einem 50 cm hohen und 34 cm weiten Kupferzylinder. Derselbe war mit Steinöl gefüllt, so dass auch bei tiefer Temperatur dem Rührer kein allzu grosser Widerstand geleistet wurde.

Neben dem Thermostaten B (Fig. 1) war ein Behälter C (45 . 22·5 . 60 cm) aus Blech aufgestellt, der mittels des Metallrohrs D (5 cm Durchmesser) mit B in Verbindung steht. In C liessen sich sieben zy-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1365 (1881).

lindrische Kupferbüchsen (Höhe 50 cm; Durchmesser 7·5 cm), die je 1·5 Kilo gestossenes Eis enthielten, einsetzen. Zwischen den Büchsen waren Scheidewände angebracht, und zwar in der Weise, dass, wenn das Steinöl aus der Abteilung 1 mittels der Pumpe F aufgepumpt wurde, die Flüssigkeit in auf-, bzw. abwärts gehender Richtung (wie die Pfeile in der Figur andeuten) an den Büchsen vorbeigesaugt wurde. Die Pumpe (eine schnell drehende Schraube nach Archimedes) brachte das so gekühlte Steinöl wieder oben in den Thermostaten B zurück; ein Rührer besorgte dort die Verteilung der Flüssigkeit. Rührer und

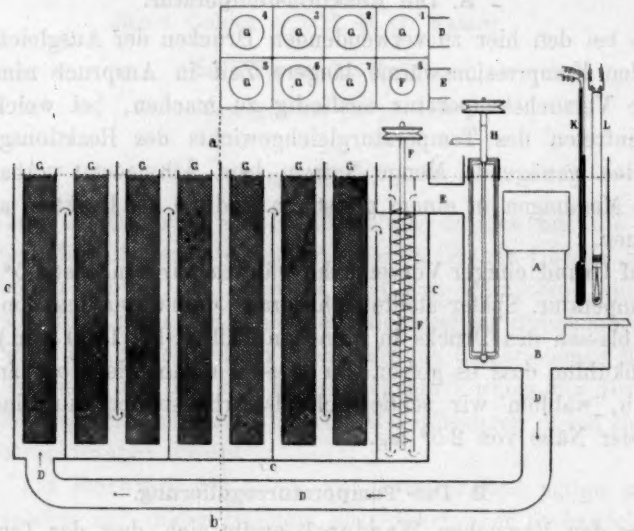


Fig. 1.

Pumpe wurden von einem Heinricischen Heissluftmotor angetrieben. Pro Stunde zirkulierten in dieser Weise etwa 750 Liter Steinöl durch den Thermostaten.

Sowohl dieser wie die Kühlvorrichtung waren von einer Holzhülle umgeben; der Zwischenraum war mit Baumwolle ausgefüllt.

Die doppelwandigen Holzdeckel, die das Ganze bedeckten, waren gleichfalls mit Baumwolle ausgefüllt; an verschiedenen Stellen waren Löcher vorhanden, die den Rührer, die Thermometer, die Achse der Pumpe usw. durchliessen. Die durch die Kühlvorrichtung erzeugte Abkühlung liess sich nun mittels einer elektrischen Glühlampe, die in dem Thermostaten B aufgehängt war, überkompensieren.

Durch Anwendung des in unsern „Piezochemischen Studien VIII" beschriebenen elektrischen Thermoregulators[1]) liess sich die Temperatur

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 299 (1911).

auf unbestimmte Zeit innerhalb $^1/_{100}$ Grades konstant erhalten. Die Schwankungen der Temperatur des Reaktionsgemisches in der K. B. waren indes viel geringer. Zur Temperaturmessung benutzten wir ein in 0·02-Grade geteiltes Beckmannsches Thermometer, das zwischen den Versuchen stets in Eis aufbewahrt wurde. Die Versuchstemperatur, die mittels eines von der Phys.-Techn. Reichsanstalt zu Charlottenburg beglaubigten Thermometers, das in Zehntelgrade geteilt war, festgestellt wurde, ergab sich zu 2·4°.

C. Die Regulierung des Drucks.

Die Beschreibung des verwendeten Druckapparats [Kompressionsbombe (K. B.), Druckpumpe, Druckautomat, Druckwage usw.] ist in unsern Abhandlungen: „Piezochemische Studien", speziell in Nr. IX[1]) ausführlich gegeben worden. Hier sei nur betont, dass sich der Druck im allgemeinen während der Versuchszeit auf etwa $1^0/_{00}$ seines Betrages konstant halten liess.

Das Bourdonsche Federmanometer (bis 2500 Atm.) wurde öfters mit der Druckwage geeicht. Dass es sich nur sehr wenig änderte, zeigt Tabelle 1. Hierbei ist zu bemerken, dass die definitiven Bestimmungen zwischen dem 19. November 1913 und dem 17. Februar 1914 ausgeführt wurden.

Tabelle 1.

Reeller Wert in Atmosphären	Ablesungen am Manometer Nr. 26	
	19. Nov. 1913	17. Febr. 1914
250	276	276
500	529	530
750	773	774
1000	1016	1013
1250	1260	1259
1500	1506	1504

Zweites Kapitel.

Die Lösungen.

A. Das Wasser.

Reines, destilliertes Wasser wurde mittels eines Kühlers aus reinstem Silber destilliert und in einer ausgedämpften, fünf Liter haltenden Flasche aus Jenaer Glas aufgefangen. Sodann wurde es während einiger Tage unter grossen Glasglocken aufbewahrt, in denen sich in einer

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 32 (1913).

Glasschale festes Natriumhydroxyd befand. Das spezifische Leitvermögen betrug 1 bis 2.10^{-6} rezipr. Ω.

B. Die Bernsteinsäure.

Dieselbe war dreimal aus salpetersäurehaltigem Wasser umkristallisiert worden und so lange ausgewaschen, bis sich Salpetersäure darin nicht mehr nachweisen liess (mit Diphenylamin). Die Säure wurde bei 100° im Trockenschrank getrocknet.

C. Die Natronlösung.

Wir stellten uns eine grössere Menge kohlendioxydfreier Lauge her[1]), verdünnten dieselbe mit dem oben genannten Wasser auf 0·02-norm. und titrierten mit Bernsteinsäurelösung.

D. Die Lösung des Äthylacetats.

Das Äthylacetat wurde nach einer von Ernst Beckmann herrührenden Vorschrift[2]) gereinigt. Es siedete bei 76·9° (764 mm Druck). Nach dem Auflösen in dem oben genannten Wasser wurde durch Verseifung (Doppelversuch) der Titer bestimmt. Zu diesem Zwecke gaben wir 25 ccm der betreffenden Lösung in ein ausgedämpftes Kölbchen aus Jenaer Glas und setzten 50 ccm der Natronlösung zu. Nachdem die Kölbchen während 24 Stunden bei 40° gestanden hatten, wurde mit Bernsteinsäure zurücktitriert. Durch Wasserzusatz brachten wir alsdann die Lösung auf 0·02-norm. und verseiften diese Lösung zur Kontrolle nochmals.

E. Die Salzsäurelösung.

Da Bernsteinsäurelösungen nicht sehr lange haltbar sind, benutzten wir bei den titrimetrischen Versuchen eine 0·01998-norm. Salzsäurelösung, um die Reaktion zum Stillstand zu bringen. Die Lösung war mit Phenolphtalein auf die Natronlösung eingestellt.

Sämtliche Lösungen wurden in fünf Liter haltenden Flaschen aus Jenaer Glas aufbewahrt. Durch Glasheber, die am untern Ende Glashähne trugen, wurden die Lösungen den Flaschen entnommen. Die in die Flasche eintretende Luft wurde zuvor über Natronkalk geleitet.

[1]) Vgl. Ernst Cohen, Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie, 2. Aufl. Leipzig 1907, S. 347.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 483 (1895).

Drittes Kapitel.

Die titrimetrischen Geschwindigkeitsmessungen.

A. Allgemeines.

Die Reaktionsgeschwindigkeit (k), mit welcher die Verseifung bei konstanter Temperatur (und konstantem Druck) vor sich geht, lässt sich bekanntlich durch die Gleichung:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \frac{c_1 - c_2}{c_1 c_2}$$

darstellen. Hierin ist $t_2 - t_1$ die Zeit, während der die Verseifung stattgefunden hat; c_1 ist die Konzentration des Reaktionsgemisches (des Natrons) in dem Zeitpunkte t_1, c_2 die zu der Zeit t_2. Handelt es sich um Messungen bei 1 Atm. Druck, so bietet die Bestimmung von c_1, bzw. c_2 keinerlei Schwierigkeiten, da das Reaktionsgemisch sich während der ganzen Versuchszeit stets bei derselben Temperatur (und demselben Drucke) befindet. Ganz anders liegt die Sache aber bei Verwendung hoher Drucke, und es sind denn auch wohl die grossen experimentellen Schwierigkeiten, die hier infolge der beträchtlichen Kompressions-(Dilatations-)wärme (Abkühlung) auftreten, die das Fehlen von Untersuchungen auf diesem Gebiete erklären. Überlegt man, dass bei unsern Versuchen bei 1500 Atm. die Kompressionswärme etwa 10—15° beträgt, so leuchtet es bald ein, dass das bei 1 Atm. gewöhnlich benutzte Versuchsverfahren hier gänzlich versagt.

Auf Grund folgender Überlegungen gelang es uns indes, ein Versuchsverfahren ausfindig zu machen, das allen Anforderungen entspricht. Mischt man gleiche Volumina der Reaktionsflüssigkeiten, die sich bei allen Versuchen vor dem Mischen auf genau derselben (tiefen) Temperatur befinden, und bringt man das Gemisch in das Reaktionsgefäss, das in die K. B. eingesetzt wird, so wird es, nachdem man das Ganze unter Druck gebracht hat, eine gewisse Zeit dauern, bevor das Gemisch die Reaktionstemperatur (Temperatur des Thermostaten) angenommen hat, da die sehr beträchtliche Kompressionswärme abfliessen muss. Werden die oben genannten Massnahmen eingehalten, und die Kompression stets in derselben Weise vorgenommen, so ist die Vorgeschichte des Reaktionsgemisches eine völlig bestimmte und damit ihr Zustand (ihre Konzentration) in dem Zeitmomente t_1. Die Versuche ergaben, dass die Kompressionswärme sich stets nach $1^1/_2$ Stunden ausgeglichen hatte. Dies wurde folgendermassen ermittelt: Das später zu beschreibende Widerstandsgefäss (Fig. 4) füllten wir mit einer auf 0° abgekühlten 0·01-norm. Chlorkaliumlösung. Sodann setzten wir es

schnell in die K. B. ein, brachten es mittels des Automaten auf Druck (1500 Atm.) und untersuchten, nach welcher Zeit der Widerstand des Elektrolyten konstant geworden war. Diese Zeit betrug $1^1/_2$ Stunden. Die später zu beschreibenden Konzentrationsbestimmungen wurden dementsprechend erst dann ausgeführt, wenn das Reaktionsgemisch wenigstens während $1^3/_4$ Stunden unter Druck gestanden hatte.

Wiederholt man den Versuch mit einer neuen Menge des Reaktionsgemisches, dessen Vorgeschichte hinsichtlich der Temperatur und des Drucks genau dieselbe ist, so findet man die Konzentration derselben zur Zeit t_2.

Bevor wir den Gang eines Versuchs genau beschreiben, sei hier zunächst einiges mitgeteilt über die benutzten Hilfsapparate.

B. Die Hilfsapparate.

1. Die Mischpipetten.

Würde man die betreffenden Lösungen bei Zimmertemperatur zusammenbringen und das Gemisch sodann in die K. B. einführen, so würde ein grosser Teil derselben sich bereits umgewandelt haben, bevor das Temperatur- und Druckgleichgewicht sich eingestellt hätte. Die Messungen würden dann in einem weniger günstigen Stadium der Reaktion stattfinden müssen.

Um diesem Übelstande vorzubeugen, wurden die beiden Lösungen in den Mischpipetten (Fig. 2) vorgekühlt. Beide Pipetten waren von einem Glasmantel (abgesprengte Flaschen von etwa 5 Liter Inhalt) umgeben, der mit feingestossenem Eis gefüllt war. Durch das Rohr D, das an seinem Ende einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn trägt, lässt man das Schmelzwasser abfliessen. Der Hals des Gefässes B war von einer Gummimanschette umgeben; das von der Glaswand von B abtröpfelnde Kondensationswasser kann dann nicht in das untergeschobene Reaktionsgefäss geraten. Mittels des Quetschhahnes GH liess sich die Flüssigkeit genau auf die Marke der Pipette einstellen. Die aufgeschliffene Kappe F hat den Zweck, der Verdampfung des Äthylacetats während der Vorkühlung (die etwa eine Stunde in Anspruch nimmt) vorzubeugen. Bei der mit Natronlösung gefüllten Pipette hält sie die CO_2-haltende Aussenluft ab.

Beide Mischpipetten trugen an ihrem untern Ende eine nach Stas[1]) geschliffene Ausflussöffnung. Die Pipetten waren auf freien Auslauf aufeinander geeicht (Volumen etwa 25 ccm). Wenn dieselben nicht in Ge-

[1]) Mém. de l'Acad. Roy. de Belgique [II] 43, 2 (1882).

brauch waren, blieben sie stets mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure gefüllt.

2. Das Reaktionsgefäss.

Dieses (*B* in Fig. 3) ist eine etwa 35 ccm fassende Flasche aus Jenaglas mit eingeschliffenem Kapillarstopfen.

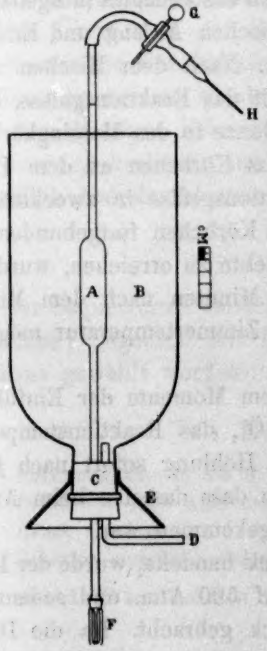


Fig. 2.

Bei den Versuchen wurde dieselbe ganz mit dem Reaktionsgemisch gefüllt. Beim Aufsetzen des Stopfens füllte die Kapillare sich dann mit der Flüssigkeit. Sodann setzte man es umgekehrt in ein mit reinstem Quecksilber gefülltes Glasschälchen; die Kapillare war dann völlig von Quecksilber umgeben. Das Ganze, Gefäss und Schälchen, passte in ein Körb-

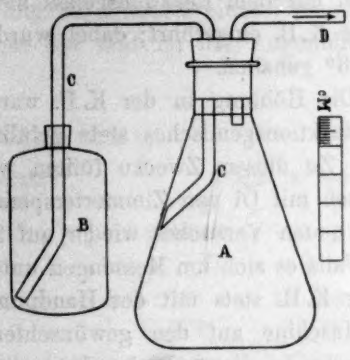


Fig. 3.

chen aus dünnstem Kupferblech, das sich an den Deckel der K. B. aufhängen liess.

3. Die Absaugvorrichtung.

Diese hatte den Zweck, das Reaktionsgemisch aus *B* in das Wägefläschchen *A* zu überführen (Fig. 3). In letzterem befand sich eine gewisse Menge verdünnter Salzsäure, die den Zweck hatte, die Reaktion zum Stillstand zu bringen. Man saugt bei *D*; die Flüssigkeit geht bei *C* in *A* über. Das Rohr *CC* soll an beiden Enden in der aus der Figur ersichtlichen Art und Weise umgebogen sein: Quecksilbertropfen, die aus dem Schälchen in *B* gelangt sind, bleiben dann in *B* liegen, während ein Verspritzen des Reaktionsgemisches in *A* in dieser Weise umgangen wird.

C. Die Ausführung der Versuche.

Nachdem die Mischpipetten mittels Alkohol und Äther getrocknet waren, wurden sie mit der Natron-, bzw. Äthylacetatlösung gefüllt, verschlossen und während einer Stunde in Eis gekühlt. Sodann entfernten wir die Glaskapseln, stellten die Flüssigkeiten auf die Marken der Pipetten ein und entfernten die Kapillaren *H* (Fig. 2). Man mischt die Lösungen in einem trocknen, auf 0° gekühlten Kölbchen aus Jenaglas (ausgedämpft!) und notiert das Mittel der Zeitpunkte zwischen Anfang und Ende des Einlaufens aus der zweiten Pipette als t_0. Nach dem Mischen wurde die Flüssigkeit stark geschüttelt. Man füllt das Reaktionsgefäss, bringt den Stopfen an seine Stelle und setzt das Ganze in das Messingkörbchen mit Quecksilberverschluss. Sodann wird das Körbchen an dem Deckel der K. B. aufgehängt, nachdem das Reaktionsgefäss in zweckmässiger Weise mittels eines starken Fadens an das Körbchen festgebunden war. Um eine völlige reproduzierbare Vorgeschichte zu erreichen, wurde der Deckel mit dem Reaktionsgefäss stets $2^1/_2$ Minuten nach dem Mischen in die K. B. eingeführt; dabei wurde die Zimmertemperatur möglichst auf 16° gehalten.

Die Höhlung in der K. B. war in dem Momente der Einführung des Reaktionsgemisches stets gefüllt mit Öl, das Reaktionstemperatur hatte. Zu diesem Zwecke füllten wir die Höhlung sofort nach jedem Versuch mit Öl von Zimmertemperatur, so dass dasselbe beim Anfang eines neuen Versuches wieder auf 2·40° gekommen war.

Falls es sich um Messungen unter Druck handelte, wurde der Druck in der K. B. stets mit der Handpumpe auf 500 Atm. und sodann mit der Maschine auf den gewünschten Druck gebracht. Da die Druckerhöhung in dieser Weise langsam erfolgt, findet die Kompressionswärme Gelegenheit, abzufliessen. Es gelingt nicht, die Vorgeschichte des Reaktionsgemisches jedesmal so genau zu reproduzieren, wenn man den Druck mittels Handkraft erhöht. Bei sämtlichen Messungen unter Druck notierten wir den Zeitpunkt, in welchem der gewünschte Druck erreicht wird. Es ergab sich, dass die Maschine so regelmässig arbeitete, und dass die beschriebenen Manipulationen sich so reproduzierbar ausführen liessen, dass bei verschiedenen Bestimmungen unter demselben Druck die Zeit, welche zwischen dem Mischen und dem Erreichen des betreffenden Drucks verlief, bis auf wenige Sekunden die gleiche war.

Nachdem das Reaktionsgemisch während der gewünschten Zeit unter Druck gestanden hatte, wurde dasselbe schnell abgelassen, der Deckel der Bombe entfernt und das Reaktionsgefäss gelöst. Man erfasst letzteres mit einem Bausch Baumwolle, um Erwärmen durch die

Hand zu vermeiden, wischt das anhängende Öl ab und überführt das Reaktionsgemisch mittels der beschriebenen Absaugevorrichtung in ein gewogenes, mit verdünnter Salzsäure gefülltes Wägefläschchen (*A* in Fig. 3). Die mittlere Zeit zwischen dem Ablesen des Drucks und dem Absaugen der Flüssigkeit betrug immer zwei Minuten.

Das mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschlossene Wägefläschchen wurde nach dem Absaugen wieder gewogen. Sodann titrierten wir den Überschuss der Salzsäure mit 0·02-norm. Natronlösung und berechneten die Konzentration der *NaOH* im Reaktionsgemische.

Im allgemeinen wurde c_1 ermittelt $1^3/_4$ Stunden, c_2 $2^3/_4$ Stunden nach dem Mischen. Bei einigen Drucken wurde nach $3^1/_4$ Stunden noch ein Wert (c_3) bestimmt, um nachzuweisen, dass die Werte $k_{1\cdot2}$ und $k_{1\cdot3}$ tatsächlich übereinstimmten.

D. Die Ergebnisse.

Zur bequemern Übersicht sei hier ein Beispiel eines Versuchs (bei 1500 Atm.) gegeben. Als Nullpunkt der Zeit ist der Augenblick des Mischens gewählt worden.

1. Bestimmung von c_1.

Reaktionsgefäss in die K. B. eingeführt		2 Min.	30 Sek.	
Druck von 1500 Atm. erreicht		24 „	5 „	
Druck abgelassen	1 Stunde	45 „	0 „	
Reaktion zum Stillstand gebracht	1 „	47 „	0 „	
Gewicht Wägefläschchen + Reaktionsgemisch + *HCl*				112·638 g
„ „ + *HCl*				79·006 g
Gewicht Reaktionsgemisch				33·632 g

Anzahl ccm *NaOH*, nötig zur Neutralisation der überschüssigen *HCl* 19·42

Die Normalitäten der benutzten Lösungen waren:

NaOH	0·0200-norm.
Äthylacetat	0·0200-norm.
HCl	0·01998-norm.

In das Wägefläschchen waren gegeben 25 . 0·01998 Milliäquivalente *HCl*. Beim Neutralisieren wurden gebunden 19·42 . 0·02 Milliäquivalente. Der Rest gleich

$$25 \cdot 0{\cdot}01998 - 19{\cdot}42 \cdot 0{\cdot}02 = 0{\cdot}1111$$

war somit festgelegt von der noch vorhandenen *NaOH*-Lösung des Reaktionsgemisches, das ein Volumen von 33·63 ccm einnahm. (Der Übergang von g auf ccm bedingt hier keinen Fehler!)

Hieraus ergibt sich:

$$c_1 = \frac{0{\cdot}1111}{33{\cdot}63} = 0{\cdot}00330.$$

Zwei weitere Bestimmungen ergaben für c_1 den Wert 0·00329. Also im Mittel

$$c_1 = 0{\cdot}00329.$$

2. Bestimmung von c_2.

Reaktionsgefäss in die K. B. eingeführt			2 Min	30 Sek.
Druck von 1500 Atm. erreicht		24 „	15 „	
Druck abgelassen	2 Stunden	45 „	0 „	
Reaktion zum Stillstand gebracht	2 „	47 „	0 „	

Gewicht Wägefläschchen + Reaktionsgemisch + *HCl*		112·139 g
„ „	+ *HCl*	79·008 g
	Gewicht Reaktionsgemisch	33·131 g

Anzahl ccm *NaOH*, nötig zur Neutralisation der überschüssigen *HCl* 20·96

Analog mit dem unter 1 Mitgeteilten ist die Anzahl Milliäquivalente *NaOH*, die noch im Reaktionsgemisch vorhanden war:

$$25 \,.\, 0{\cdot}01998 - 20{\cdot}96 \,.\, 0{\cdot}02 = 0{\cdot}0803.$$

Also:

$$c_2 = \frac{0{\cdot}0803}{33{\cdot}13} = 0{\cdot}00242.$$

Zwei weitere Bestimmungen ergaben für c_2 den Wert 0·00243. Also im Mittel

$$c_2 = 0{\cdot}00243.$$

3. Berechnung der Reaktionskonstante.

Die in Rechnung zu bringende Zeit ist hier:

2 Stunden 47 Min. 0 Sek. — 1 Stunde 47 Min. 0 Sek. = 60 Minuten.

Nach unserer Formel (1) auf S. 343 ist nun:

$$k = \frac{1}{60} \cdot \frac{0{\cdot}00329 - 0{\cdot}00243}{0{\cdot}00329 \,.\, 0{\cdot}00243} = 1.79_8.$$

Die Tabelle 2 enthält die Resultate der Geschwindigkeitsmessungen bei verschiedenen Drucken nach der titrimetrischen Methode.

E. Die Korrektionen.

Zu unserer Tabelle 2 sei zunächst folgendes bemerkt: Man könnte sich die Frage vorlegen, ob nicht der Tatsache Rechnung zu tragen sei, dass bei den Bestimmungen unter Druck das Reaktionsgemisch sich während zwei Minuten (vor dem Augenblick, in dem die Reaktion zum Stillstand kommt) unter dem Druck von 1 Atm. befindet, während ausserdem die Temperatur infolge des Ablassens des Drucks fällt. Die Temperaturerniedrigung bei den Versuchen bei 1500 Atm. (wo sie am grössten ist) betrug etwa 2°. Folgende Berechnung zeigt, dass an die gefundenen Konzentrationswerte (c_1, c_2, c_3) für diesen Einfluss eine Korrektur nicht anzubringen ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei 1 Atm. Druck und 2·40° ist

nach Tabelle 2 gleich 1·22. Bringt man den Temperaturkoeffizienten 1·13 in Rechnung, der sich aus Warders Versuchen[1]) ergibt, so findet man für k bei 0·5° den Wert 0·90.

Tabelle 2.

Titrimetrische Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von Natron und Äthylacetat (0·01-norm.) bei 2·40° und verschiedenen Drucken.

Druck in Atm.	Konzentration	Druck erreicht nach ... Min.	Druck abgelassen nach ... Min.	Reaktionsstillstand nach ... Min.	Menge des Reaktionsgemisches in ccm	ccm *NaOH* 0·02-norm. beim Zurücktitrieren[2])	Konzentration des Reaktionsgemisches gef. $\times 10^5$	Konzentration des Reaktionsgemisches Mittel $\times 10^5$	$k_{1,2}$ berechnet aus c_1 und c_2	$k_{1,3}$ berechnet aus c_1 und c_3
1	c_1			105	33·81	18·12	406			
				105	33·56	18·15	407	*408*		
				105	33·55	18·08	411			
	c_2			165	33·75	19·69	313			
				165	33·60	19·72	313	*314*	1·22	
				165	33·49	19·69	316			
	c_3			195	33·52	20·25	282			
				195	33·91	20·20	282	*282*		1·22
250	c_1	7·08	105	107	33·00	18·48	394			
		7·00	105	107	33·46	18·36	395	*394.5*		
	c_2	7·18	165	167	33·65	19·91	301			
		7·08	165	167	34·27	19·77	304	*302.5*	1·28	
500	c_1	7·00	105	107	33·75	18·47	385			
		7·25	105	107	33·27	18·53	387	*386*		
	c_2	7·25	165	167	33·49	20·08	292			
		7·13	165	167	33·38	20·09	293	*292.5*	1·38	
	c_3	7·03	195	197	34·05	20·55	260			
		7·42	195	197	33·95	20·55	261	*260.5*		1·39
750	c_1	11·25	105	107	33·96	18·71	369			
		11·18	105	107	33·15	18·87	368	*368.5*		
	c_2	11·25	165	167	33·72	20·26	280			
		11·00	165	167	33·70	20·32	276	*278*	1·49	
1000	c_1	15·75	105	107	33·48	19·05	354			
		15·75	105	107	33·76	18·95	357	*355.5*		
	c_2	15·83	165	167	33·13	20·58	265			
		15·50	165	167	33·33	20·54	266	*265.5*	1·59	

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1365 (1881).

[2]) Das Reaktionsgemisch wurde stets in 25 ccm *HCl* 0·01998-norm. ausgegossen.

Druck in Atm.	Konzentration	Druck erreicht nach ... Min.	Druck abgelassen nach ... Min.	Reaktionsstillstand nach ... Min.	Menge des Reaktionsgemisches in ccm	ccm *NaOH* 0·02-norm. beim Zurücktitrieren	Konzentration des Reaktionsgemisches gef. $\times 10^5$	Konzentration des Reaktionsgemisches Mittel $\times 10^5$	$k_{1\cdot 8}$ berechnet aus c_1 und c_2	$k_{1\cdot 8}$ berechnet aus c_1 und c_3
1250	c_1	20·00	105	107	34·15	19·13	342	*342.5*		
		20·18	105	107	33·48	19·23	343			
	c_2	20·08	165	167	33·12	20·76	255	*254.5*	1·68	
		20·25	165	167	33·20	20·76	254			
1500	c_1	24·08	105	107	33·63	19·42	330	*329*		
		23·75	105	107	34·05	19·37	329			
		23·83	105	107	33·47	19·46	329			
	c_2	24·25	165	167	33·13	20·96	242	*243*	1·79	
		23·75	165	167	33·16	20·94	243			
		23·83	165	167	33·11	20·95	243			
	c_3	23·88	195	197	33·34	21·35	217	*215.5*		1·78
		23·83	195	197	33·35	21·40	214			

In dem oben (auf S. 347 ff.) ausgearbeiteten Beispiel bei 1500 Atm., wo $c_1 = 0{\cdot}00329$ und $c_2 = 0{\cdot}00243$ gefunden wurden, wäre somit zu bestimmen, wie gross die Konzentrationen des Reaktionsgemisches gewesen wären 2 Minuten vor dem Zumstillstandbringen der Reaktion, wenn dieselbe während dieser 2 Minuten mit der Geschwindigkeit 0·90 vor sich gegangen wäre. Nennen wir jene Konzentrationen c_1' und c_2', so finden wir mittels der Formel (1) auf S. 343 für c_1':

$$0{\cdot}90 = \frac{1}{2}\,\frac{c_1' - 0{\cdot}00329}{c_2' \,.\, 0{\cdot}00329},$$

also: $$c_1' = 0{\cdot}00331.$$

Und für c_2':

$$0{\cdot}90 = \frac{1}{2}\,\frac{c_2' - 0{\cdot}00243}{c_2' \,.\, 0{\cdot}00243},$$

also: $$c_2' = 0{\cdot}00244.$$

Die korrigierte Reaktionskonstante k' wird somit:

$$k' = \frac{1}{60}\,\frac{0{\cdot}00331 - 0{\cdot}00244}{0{\cdot}00331 \,.\, 0{\cdot}00244} = 1{\cdot}79_5,$$

während der unkorrigierte Wert $1{\cdot}79_3$ ist. Die Differenz liegt ganz innerhalb der Versuchsfehler.

Eine zweite Korrektion, der wohl Rechnung zu tragen ist, ist der Einfluss des Drucks auf die Konzentration der reagierenden Lösungen. Es sind ja bei den Messungen unter Druck die durch Titrieren bei 1 Atm. Druck ermittelten Konzentrationen nicht die wahren, die zur

Berechnung der Geschwindigkeitskonstante benutzt werden müssen. Dies ist die Folge der Kompression des Reaktionsgemisches.

Nennen wir die scheinbare Geschwindigkeitskonstante, wie dieselbe sich aus den Titrationen bei 1 Atm. Druck ergibt, k, so gilt folgende Beziehung:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{c_1 - c_2}{c_1 \cdot c_2}, \tag{1}$$

während k' die wahre Geschwindigkeitskonstante gegeben ist durch:

$$k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \frac{\left(c_1 + \frac{c_1}{100} a\right) - \left(c_2 + \frac{c_2}{100} a\right)}{\left(c_1 + \frac{c_1}{100} a\right) \cdot \left(c_2 + \frac{c_2}{100} a\right)},$$

oder:

$$k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \frac{c_1 - c_2}{c_1 \cdot c_2} \frac{1}{1 + \frac{a}{100}}. \tag{2}$$

Hierin ist a die prozentische Zunahme der Konzentration des Reaktionsgemisches infolge der Kompressibilität bei dem herrschenden Drucke.

Aus (1) und (2) ergibt sich:

$$k' = \frac{k}{1 + \frac{a}{100}}. \tag{3}$$

Da das untersuchte Gemisch (0·02-norm. Äthylacetat + 0·02-norm. $NaOH$-Lösung in gleichen Voluminis) so wenig von Wasser verschieden ist, wird man hier, wo es sich um eine Korrektion handelt, die Kompressibilität des Gemisches der des reinen Wassers unter dem betreffenden Druck gleichsetzen dürfen.

Tabelle 3, die den Untersuchungen von Bridgman[1]) entnommen ist, enthält die nötigen Daten zur Berechnung.

Tabelle 3.

Die Kompressibilität des Wassers bei 0° und verschiedenen Drucken.

p in Atm.	$\beta . 10^6$	a
250	—	1·2
500	46·2	2·4
750	—	3·4
1000	42·5	4·4
1250	—	5·4
1500	39·9	6·4

Die Werte von a bei 250, 750, 1250 Atm. sind durch Interpolation

[1]) Proc. Amer. Acad. of arts and sc. 47, Nr. 13, Jan. 1912.

erhalten. Da die Werte der Kompressibilität des Wassers in einem Temperaturintervall von nur einigen wenigen Graden sich wenig ändern, und die Änderungen, die k beim in Rechnungziehen dieser Änderung erfahren würde, ganz innerhalb der Versuchsfehler fallen, haben wir die Werte, die Bridgman für β bei 0° fand, auch für 2·40° benutzt. Unsere Tabelle 4 enthält die korrigierten Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 4.

Titrimetrische Geschwindigkeitsmessungen bei 2·40° und verschiedenen Drucken, korrigiert für den Druckeinfluss auf die Konzentration.

p in Atm.	k (gef.)	k (korr.)
1	1·22	1·22
250	1·28	1·26
500	1·38	1·35
750	1·49	1·44
1000	1·59	1·52
1250	1·68	1·59
1500	1·78	1·67

Viertes Kapitel.

Die elektrischen Geschwindigkeitsmessungen.

A. Methode und Apparatur.

Tatsächlich ist dieses Verfahren nichts anderes als eine Bestimmung der Konzentration des Reaktionsgemisches durch elektrische Widerstandsbestimmung nach Kohlrausch. Bei 1 Atm. wurde dasselbe bereits von Walker[1]) verwendet, während Bogojawlensky und Tammann[2]) es bei ihren Versuchen über den Einfluss des Drucks (bis 500 Atm.) auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats durch Ammoniak benutzten. Die grossen Unregelmässigkeiten, die bei diesen Versuchen auftraten, machen es überflüssig, hier näher darauf einzugehen.

Die Vorteile, welche das elektrische Verfahren, speziell bei hohen Drucken bieten würde, liegen auf der Hand. Ist ein für allemal bei konstanter Temperatur für verschiedene Drucke der Zusammenhang zwischen dem elektrischen Leitvermögen und der Konzentration der betreffenden Lösungen ermittelt, so genügen zwei Messungen des Leitvermögens, ausgeführt zu Zeiten, in denen Druck- und Temperaturgleichgewicht herrscht, um die zugehörigen Werte von c_1 und c_2 zu

[1]) Proc. Roy. Soc. London **78 A**, 157 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 13 (1897).

bestimmen. Da beim Messen des Widerstands das Reaktionsgemisch in der K. B. verbleibt, und die Stromwärme, die sich bei schneller Messung entwickelt, sehr gering ist, so bleiben Temperatur und Druck während der Messung konstant. Es ist also möglich, c_1 und c_2 an demselben Gemisch zu ermitteln. Hierdurch fallen alle Fürsorgen fort, die bei dem titrimetrischen Verfahren zu treffen sind, um stets dieselbe Vorgeschichte in bezug auf Druck und Temperatur zu erzielen.

Zwar gilt es auch hier, die Flüssigkeiten vorzukühlen, um die Messung in einem möglichst günstigen Stadium der Reaktion ausführen zu können, aber es ist in diesem Falle nicht nötig, alle Vorbereitungen in reproduzierbarer Weise auszuführen, wie beim titrimetrischen Verfahren. Infolgedessen vereinfacht sich das ganze Versuchsverfahren sehr wesentlich.

Wie bereits betont wurde, fand die Messung der Widerstände nach dem Kohlrauschschen Verfahren mittels Wechselstroms und Telephon statt. Die Zuleitungsdrähte waren 6 mm stark und schwer isoliert. Der primäre Strom wurde möglichst abgeschwächt: eine Änderung des Leitvermögens der Lösungen während der Messung trat niemals ein.

1. Das Widerstandsgefäss (Fig. 4).

Nach längern Vorstudien, um ein geeignetes Gefäss zu konstruieren, das auch bei den zu verwendeten Höchstdrucken seine Kapazität nicht änderte, wurde schliesslich die in Fig. 4 abgebildete Form gewählt, die allen Anforderungen entsprach[1]). Das Instrument ist eine Tauchelektrode: es besteht aus einem Gefäss A aus Jenaer Glas, das mittels einer Kapillare mit dem Gefäss D in Verbindung steht. Letzteres trägt am untern Ende eine Kapillare. Der Glasstopfen B war in A eingeschliffen und trägt das Glasrohr C, das am untern Ende zugeschmolzen ist. Auf das Rohr C wurden zwei dünne Platinblechstreifen 1 und 2 (0·1 mm stark, Breite 3 mm) mittels eines dünnen Platindrahts befestigt. Vorversuche hatten ergeben, dass sich bei diesen Dimensionen ein scharfes Minimum im Telephon erreichen liess. An die Platinbleche waren dünne Platindrähte (0·3 mm stark) gewalzt, die in die Glaswand von C einge-

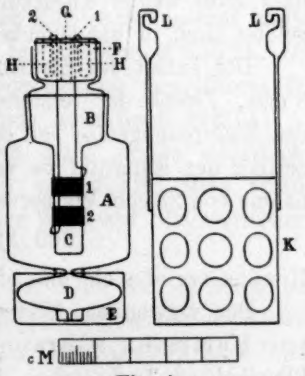


Fig. 4.

[1]) Das von Körber [Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 212 (1909)] beschriebene Gefäss hielt sich nicht bei lange anhaltendem Drucke.

schmolzen waren. Sie durchsetzten den Hartgummipfropfen *F*, der mittels eines Kittes (Glycerin—Bleiglätte) in den Glasstopfen der Tauchelektrode eingekittet war. Die Drähte waren umgebogen und endeten in kleine Quecksilbernäpfe *HH*. *G* ist eine Bohrung; wird die Elektrode unter Druck gebracht, so tritt das umgebende Öl durch *G* in den Stopfen, so dass alle Teile derselben unter demselben Drucke stehen. Die Elektrode wurde nach der bekannten Vorschrift von Lummer und Kurlbaum[1]) platiniert.

Das Minimum liess sich stets auf $^1/_4$ mm genau einstellen.

Die Manipulation der Elektrode gestaltete sich nunmehr folgenderweise: Nachdem die betreffenden vorgekühlten Flüssigkeiten mit den Pipetten (S. 339) gemischt waren, gaben wir das Gemisch in ein Becherglas von 50 ccm. Das Gefäss *A* wurde untergetaucht, bis *D* sich ganz und *A* teilweise gefüllt hatte. Man entfernt nun das Gefäss möglichst schnell aus dem Becherglase, verschliesst die untere Kapillare mit dem Finger und füllt *A* ganz an. Nunmehr wird der Stopfen, der in einem kleinen Drahtgestell bereit hängt, eingesetzt, und der ganze Apparat wird, wie bei dem titrimetrischen Verfahren (vgl. S. 346), in ein Körbchen aus Kupferblech gesetzt, das ein kleines, mit Quecksilber gefülltes Glasschälchen enthält. Das Quecksilber bildet den Verschluss der Kapillare. Man bindet die Elektrode mit einer Schnur an das Körbchen fest. Letzteres wird an den Deckel der K. B. aufgehängt, und zwar so, dass zwei dünne Kupferdrähte, die an die Polschrauben des Deckels gelötet sind, in die Quecksilbernäpfchen *HH* eintauchen.

Der Inhalt des Elektrodengefässes war 28 ccm; die Kugel *D* fasste 3 ccm. Zweck der letztern war, dem Eindringen des Quecksilbers in das Elektrodengefäss bei der Kompression vorzubeugen, um eine Änderung der Kapazität zu vermeiden. Nach Tabelle 3 ist die Volumabnahme von 28 ccm Wasser beim zu verwendenden Höchstdruck (1500 Atm.)

$$1500 \,.\, 39{\cdot}9 \,.\, 28 \,.\, 10^{-6} = 1{\cdot}7 \text{ ccm.}$$

Hieraus ergibt sich, dass der Inhalt von *D* reichlich gross war.

Der verwendete Widerstandssatz (nach Chaperon gewickelt) war von Hartmann & Braun in Frankfurt a. M. geliefert und von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg-Berlin kontrolliert worden.

Der Messdraht war mittels bekannter Widerstände geeicht; es wurde stets in der Mitte gemessen. Die anzubringende Korrektur (0·5 mm) wurde bei allen Messungen berücksichtigt.

[1]) Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898, S. 9.

Der Zuleitungswiderstand der Drähte (inkl. der Elektrode) wurde auf 0·35 Ω ermittelt und bei allen Messungen in Rechnung gezogen.

B. Die Vorversuche.

Zunächst untersuchten wir, ob die beschriebene Tauchelektrode infolge des hohen Drucks Deformationen erlitt, die eine Kapazitätsänderung herbeiführen könnten. Zu diesem Zwecke füllten wir das Gefäss mit einer Lösung von 0·01-norm. *KCl* und unterwarfen es abwechselnd während längerer Zeit verschiedenen Drucken.

Tabelle 5.

Versuchsnummer	p in Atm.	Zeit, während welcher der Druck andauerte	Ablesung auf dem Messdraht in mm
1	1	11·0	509·5
2	1500	10·0	473·5
3	1	1·5	510·2
4	1500	2·0	473·5
5	1	2·0	509·5
6	1500	1·5	473·5
7	1	2·0	509·5
8	1500	4·0	473·5
9	1	9·5	509·5
10	1500	1·5	473·5
11	1	1·5	509·5

Die Tabelle zeigt, dass die Kapazität der Elektrode konstant bleibt. Bei allen Messungen war der Widerstand im Rheostaten 340 Ω. Die Versuche 1 bis inkl. 9 wurden mit derselben Lösung ausgeführt; für die Versuche 10 und 11 wurde die Elektrode aufs neue gefüllt.

Sodann wurden bei 1 Atm. Druck und 2·40° einige elektrische Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit ausgeführt. Stets wurde für k der Wert 1·38 gefunden, während dieser Wert auf titrimetrischem Wege (vgl. Tabelle 4) zu 1·22 ermittelt war.

Anfangs schrieben wir diese grosse Abweichung der Tatsache zu, dass bei den elektrischen Messungen das Reaktionsgemisch mit Platinschwarz (an den Elektroden) in Berührung ist. Kohlrausch und Holborn[1]) äussern sich hierüber folgenderweise: „Die Schicht von Platinmohr hat alkalischen oder sauren Lösungen gegenüber die oft unbequeme Eigenschaft, Stoffe aus der Lösung zu absorbieren; bei schwachen derartigen Lösungen nimmt man leicht wahr, dass das Leitvermögen nach eingetretener Berührung mit solchen Elektroden anfangs abnimmt."

[1]) Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898, S. 10.

Ausserdem aber erschien nach Sulcs[1]) Erfahrungen über den katalytischen Einfluss verschiedener Metalle auf die Zersetzung von Estern durch Wasser eine derartige Wirkung hier nicht ausgeschlossen.

Um festzustellen, ob derartige Einflüsse auch hier eine Rolle spielten, füllten wir zwei Fläschchen aus Jenaer Glas, von nebenstehender Form (Fig. 5), die übrigens eingerichtet waren wie unser bei den titrimetrischen Versuchen verwandtes Reaktionsgefäss, gleichzeitig mit dem Reaktionsgemisch. In eines der Fläschchen setzten wir einen Streifen platiniertes Platinblech von denselben Dimensionen wie die Elektroden der Tauchelektrode. Die Fläschchen wurden mit Quecksilber verschlossen und in der oben (S. 354) beschriebenen Art und Weise in die K. B. eingeführt. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden wurde das Ganze aus der K. B. genommen; der Inhalt der Fläschchen wurde in der oben (S. 346) beschriebenen Weise gleichzeitig (jedes Fläschchen für sich) in 25 ccm titrierter Bernsteinsäurelösung 0·02-norm. überführt. Sodann erfolgte das Zurücktitrieren mit *NaOH*-Lösung 0·02-norm., wie oben beschrieben wurde.

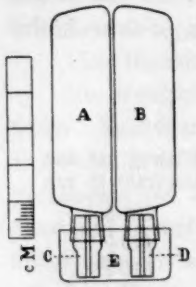


Fig. 5.

Tabelle 6.

Bestimmung des Einflusses von Platinschwarz auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat durch Natron bei 1 Atm. Druck und 2·40°.

Versuchsnummer	Menge des Reaktionsgemisches in ccm	Anzahl ccm *NaOH* 0·02-norm. verwendet beim Zurücktitrieren der überschüssigen Bernsteinsäure[2])	Gefundene Konzentration $\times 10^5$
1a	16·65	21·02	478
1b	17·94	20·68	481
2a	16·79	20·98	479
2b	17·85	20·73	478
3a	16·65	21·00	480
3b	17·98	20·69	479
4a	16·62	21·01	480
4b	17·92	20·71	479

Aus Tabelle 6 ergibt sich aufs deutlichste, dass das Platinschwarz eine katalytische Wirkung nicht ausgeübt hat.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 47 (1900).

[2]) Bei allen Versuchen wurde das Reaktionsgemisch 95 Min. nach dem Mischen in 25 ccm Bernsteinsäurelösung 0·02-norm. ausgegossen. Die Indices a und b beziehen sich auf die beiden Fläschchen. Bei den Versuchen 3b und 4b war Platinschwarz zugegen.

Es war somit nach einem andern Grunde zu suchen für die Abweichungen, von denen oben (Seite 355) die Rede war.

Aus dem Folgenden wird sich zeigen, dass eine der Voraussetzungen, die Walker[1]) bei seinen Versuchen gemacht hat, und die auch wir bei unsern Versuchen als richtig angenommen hatten, dem Tatbestande nicht entspricht.

C. Kritik der Versuche Walkers.

In der Arbeit, in welcher Walker seine elektrischen Geschwindigkeitsmessungen bei 1 Atm. Druck veröffentlichte, beschreibt er das Prinzip des Verfahrens mit folgenden Worten:

„A possible method of following the progress of a reaction in which electrolytes are involved is to measure the electrical conductivity of the solution at stated intervals. This method was employed by Walker and Kay[2]) in their investigation of the conversion of ammonium cyanate into urea, and is capable of a more extended application.

The chief conditions for the convenient application of the method are: first, that there should be a considerable difference in conductivity between the initial and final systems, and second, that the change in conductivity should be proportional to the progress of the reaction. It occurred to me that these conditions would be well fulfilled in the saponification of an ester by a caustic alkali. The conductivity of the alkali, say sodium hydroxide, is much greater than that of the sodium salt produced by the saponification, owing to the high velocity of hydroxidion as compared with the salt anion. Since, too, sodium hydroxide, and sodium salts of monobasic acids are approximately equally ionised under the same conditions, the ionisation in dilute solution remains practically the same throughout the saponification, and thus the alteration in the conductivity is almost exactly proportional to the progress of the reaction."

Nach diesem Schema wurde von Walker die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat und Methylacetat mittels Natron (bei 25° und 1 Atm. Druck) in 0·01-norm. Lösung bestimmt. Die von ihm in dieser Weise erhaltenen Konstanten sind tatsächlich in hohem Masse vertrauenerweckend und stimmen beim Äthylacetat (6·47 bei 24·85°) mit den von Warder und auch von Reicher[3]) auf titrimetrischem Wege erhaltenen völlig überein. (Für Methylacetat liegen keine Werte vor, die zum Vergleich herangezogen werden können.)

[1]) Proc. Roy. Loc. London, **78, A 157** (1906).
[2]) Journ. chem. Soc. **71, 489** (1889).
[3]) Lieb. Ann. **232, 103** (1886).

Dennoch kann den Walkerschen Zahlenwerten nicht die Bedeutung beigelegt werden, die sie augenscheinlich besitzen. Bei der Berechnung der Konzentration aus den gemessenen Widerständen geht er nämlich aus von der Annahme, dass die Lösungen (*NaOH* und Natriumacetat 0·01-norm.) denselben Dissociationsgrad besitzen. Dies ist nun aber keineswegs der Fall, da die Natronlösung zu etwa 96%, die Natriumacetatlösung dagegen nur zu 91% dissociiert ist[1]). Da ausserdem beim Mischen der Lösungen eine gegenseitige Beeinflussung des Dissociationsgrades eintritt, war es notwendig, den Zusammenhang zwischen dem Widerstand und der zugehörigen Konzentration der Reaktionsgemische auf empirischem Wege zu ermitteln.

Die zu diesem Zwecke zu benutzende Natronlösung 0·01-norm. wurde hergestellt durch Verdünnung einer solchen von 0·02-norm. mit dem gleichen Volumen Wasser.

Die Natriumacetatlösung (0·01-norm.) stellten wir folgenderweise her: kohlendioxydfreie Natronlauge wurde mit reinster Essigsäure neutralisiert. Das nach dem Eindampfen erhaltene Salz wurde dreimal umkristallisiert und durch vorsichtiges Schmelzen von Wasser befreit. Durch Einwägen (unter sorgfältigem Abschluss der Luft) stellten wir uns eine 0·01-norm Lösung dar.

Diese Flüssigkeiten wurden in verschiedenen Verhältnissen miteinander gemischt; sodann wurde der Widerstand der Gemische ermittelt. Der Unterschied zwischen den künstlich dargestellten Reaktionsgemischen und denen, die sich bei der Verseifung bilden, besteht darin, dass dieselben Äthylacetat und Alkohol nicht enthalten. Zunächst wurde nun untersucht, ob die Gegenwart von Äthylacetat, bzw. von Äthylalkohol in den betreffenden Konzentrationen einen messbaren Einfluss auf den Widerstand der zu untersuchenden Lösungen ausübt.

Zu diesem Zweck wurde bei 2·40° und 1 Atm. Druck das Leitvermögen der folgenden Lösungen ermittelt:

a) 25 ccm *KCl*-Lösung 0·02-norm. + 25 ccm H_2O.

b) 25 ccm *KCl*-Lösung 0·02-norm. + 25 ccm Äthylacetatlösung 0·02-norm.

Wir fanden den Widerstand von a: 352·3 Ω; von b: 351·9 Ω.

Ferner wurde (bei 25°) der Widerstand einer wässerigen 0·01-norm. Natriumacetatlösung gemessen, die wir durch Einwägen herstellten, sowie die eines völlig verseiften Gemisches von 25 ccm *NaOH*-Lösung

[1]) Vgl. Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1899, und A. A. Noyes, The Electrical conductivity of aqueous solutions. A Report. Carnegie Institution. Washington 1907.

0·02-norm. und 25 ccm Äthylacetat 0·02-norm. Wir fanden dafür 655·5 Ω und 655·5 Ω[1]).

Diese Versuche zeigen, dass die Gegenwart des Alkohols, bzw. die des Äthylacetats einen Einfluss nicht ausübt.

Nach diesen Vorversuchen wurden nunmehr die Widerstände der künstlich dargestellten Reaktionsgemische bei 25° und 1 Atm. Druck (ohne unter den nämlichen Verhältnissen wie bei Walker) gemessen. Zu diesem Zwecke entfernten wir die Eisbüchsen aus dem Thermostaten (Fig. 1 Seite 340) und füllten denselben mit Petroleum an. Die 50-Kerzen Lampe wurde durch eine solche von 16 Kerzen ersetzt. Die Temperatur wurde auf 25·00° gebracht; wir bedienten uns dabei eines Normalthermometers. Die Temperaturschwankungen waren etwa 0·01°.

Die Tabellen 7, 8 und 9 enthalten die Ergebnisse dieser Messungen. In Tabelle 7 stehen unter W_0, bzw. W_∞ die gemessenen Widerstände einer Natronlösung, bzw. Natriumacetatlösung 0·01-norm. Die Werte l sind die reziproken Werte dieser Widerstände. Dieselben sind mit der Kapazität des Gefässes zu multiplizieren, um das spezifische Leitvermögen der Lösungen zu erhalten. Da indes sämtliche Widerstände mit derselben Elektrode gemessen wurden, können wir die Kapazität derselben gleich Eins setzen.

In Tabelle 8 ist der gefundene Wert von l eines Gemisches von 2 Vol. der Natronlösung und 1 Vol. der Natriumacetatlösung verglichen mit dem berechneten Werte von l_1, den man erhält durch lineare Interpolation der Daten von Tabelle 7 $\left(l_1 \text{ berechnet} = \frac{2l_0 + l_\infty}{3}\right)$.

Tabelle 9 enthält den Vergleich zwischen dem gefundenen und berechneten Wert von l für ein Gemisch von 2 Vol. Natriumacetatlösung + 1 Vol. Natronlösung $\left(l_2 \text{ berechnet} = \frac{l_0 + 2l_\infty}{3}\right)$.

Die Konzentrationen des Natrons in den verschiedenen Lösungen

Tabelle 7.

Temperatur 25·0°.

Serie	W_0	$l_0 \cdot 10^6$	C_0	W_∞	$l_\infty \cdot 10^6$	C_∞
I	130·8	—	—	364·3	—	—
II	130·8	—	—	365·8	—	—
Mittel:	130·8	7645	0·01	365·1	2739	0·00

[1]) Diese Versuche wurden auch bei 500, 100, bzw. 1500 Atm. ausgeführt. Es wurde gefunden:

618·4 Ω; 599·1 Ω; 586·8 Ω.
617·8 Ω; 598·5 Ω; 586·8 Ω.

Tabelle 8.

Temperatur 25·0°.

Serie	W_1	$l_1 \cdot 10^6$ gefunden	$l_1 \cdot 10^6$ berechnet nach *Walker*	C_1
I	171·7	—	—	—
II	170·7	—	—	—
Mittel:	171·2	5841	*6010*	$0{\cdot}00666_7$

Tabelle 9.

Temperatur 25°.

Serie	W_2	$l_2 \cdot 10^6$ gefunden	$l_2 \cdot 10^6$ berechnet nach *Walker*	C_2
I	239·1	—	—	—
II	237·2	—	—	—
Mittel:	238·2	4199	*4374*	$0{\cdot}00333_3$

sind mit c_0, c_∞, c_1 und c_2 bezeichnet. Bei allen Messungen wurden die Lösungen des Natrons und Natriumacetats stets zweimal dargestellt und in zwei Reihen mittels einer kontrollierten Bürette in dem betreffenden Verhältnis gemischt.

Aus den Tabellen ergibt sich, dass die Werte für das Leitvermögen der Gemische eine Differenz von 3 bis 4% aufweisen gegen die, welche man nach Walkers Annahme berechnet. Bei bestimmter Konzentration findet man ein Leitvermögen, das kleiner ist als das berechnete; umgekehrt wird man bei einem bestimmten Leitvermögen eine grössere Konzentration finden, als man durch Berechnung ermittelt hätte. Es wird sich weiter unten zeigen, dass die Diskrepanzen zwischen der auf elektrischem Wege ermittelten Verseifungskonstanten und der auf titrimetrischem Wege gefundenen völlig verschwinden, wenn man den hier ermittelten Tatsachen Rechnung trägt.

Als Beweis, dass die von uns untersuchten Lösungen praktisch identisch waren mit denen Walkers, möge die Tatsache gelten, dass $\frac{W_\infty}{W_0}$ nach Tabelle 7 gleich 2·791 ist, während dieser Wert bei Walker 2·786 war.

D. Die Ausführung der elektrischen Messungen.

Bevor wir zu den definitiven Geschwindigkeitsmessungen schritten, war, wie sich aus dem Vorangegangenen ergibt, zunächst auf empirischem Wege bei 2·40° der Zusammenhang festzustellen zwischen dem Leitvermögen des Reaktionsgemisches und den zugehörigen Konzentrationen.

Die Tabellen 10, 11, 12 und 13 enthalten die Ergebnisse der Bestimmungen, die zu diesem Zwecke ausgeführt wurden.

Es gelangten nur solche Gemische zur Messung, die sich in dem Trajekt der Reaktion befinden, innerhalb dessen die Reaktionskonstante ermittelt wurde. Die Tabellen sind ganz wie die Tabellen 7 bis 9 eingerichtet. Der Index 1 bezieht sich auf Gemische von 1 Vol. Natronlösung und 1 Vol. Natriumacetatlösung. Der Index 2 deutet solche Gemische an, die 1 Vol. Natronlösung neben 2 Vol. Acetatlösung enthalten, während der Index 3 sich auf Gemische bezieht, die 1 Vol. Natronlösung neben 5 Vol. Acetatlösung enthalten. (Natronlösung und Natriumacetatlösung beide 0·01-norm. nach dem Mischen.) Bei der Berechnung der Konzentrationen ist die Kompressibilität der Lösung in Betracht gezogen worden. So ist z. B. die Konzentration der Natronlösung in dem in der Tabelle 11 beschriebenen Gemisch bei 1 Atm. gleich 0·005. Bei 1500 Atm. erhöht sich dieser Wert nach Tabelle 3 um 6·4 %, und wird also 0·005 32.

Tabelle 10.

Temperatur 2·40°.

Druck in Atm.	$C_0 \cdot 10^5$	W_0	W_0 Mittel	$l_0 \cdot 10^6$	$C_\infty \cdot 10^5$	W_∞	W_∞ Mittel	$l_\infty \cdot 10^6$
1	*1000*	209·6 209·8	209·7	*4769*	*0*	655·5 655·5	655·5	*1526*
500	*1024*	198·2 198·4	198·3	*5043*	*0*	618·4 617·8	618·1	*1618*
1000	*1044*	190·4 190·8	190·6	*5247*	*0*	599·1 598·5	598·8	*1670*
1500	*1064*	185·4 185·5	185·5	*5391*	*0*	586·8 586·8	586·8	*1704*

Zu dieser Tabelle sei noch bemerkt, dass die beiden Werte für W_∞, die bei jedem Druck verzeichnet sind, auf zwei Wegen ermittelt wurden. Das eine Mal wurde eine 0·01-norm. Natriumacetatlösung durch Einwägen hergestellt, das andere Mal wurde der Widerstand des völlig

Tabelle 11.

Temperatur 2·40°.

Druck in Atm.	$C_1 \cdot 10^5$	W_1	W_1 Mittel	$l_1 \cdot 10^6$ gefunden	$l_1 \cdot 10^6$ berechnet nach *Walker*
1	*500*	326·7 326·7	326·7	*3061*	*3147*
500	*512*	308·7	308·7	*3239*	*3330*
1000	*522*	297·3 296·7	297·0	*3367*	*3458*
1500	*532*	289·7	289·7	*3452*	*3547*

Tabelle 12.

Temperatur 2·40°.

Druck in Atm.	$C_2 . 10^5$	W_2	W_2 Mittel	$l_2 . 10^6$ gefunden	$l_2 . 10^6$ berechnet nach *Walker*
1	*333*	393·6 392·8	393·2	*2543*	*2607*
500	*341*	370·8	370·8	*2697*	*2760*
1000	*348*	357·3 356·8	357·0	*2801*	*2862*
1500	*354*	348·3	348·3	*2871*	*2933*

Tabelle 13.

Temperatur 2·40°.

Druck in Atm.	$C_2 . 10^5$	W_2	W_2 Mittel	$l_2 . 10^6$ gefunden	$l_2 . 10^6$ berechnet nach *Walker*
1	*167*	499·5 498·5	499·0	*2004*	*2066*
500	*171*	473·4	473·4	*2112*	*2189*
1000	*174*	455·4 453·3	454·4	*2201*	*2266*
1500	*178*	445·8	445·8	*2243*	*2318*

verseiften Reaktionsgemisches (gleiche Volumina 0·02-norm. *NaOH* und 0·02-norm. Äthylacetat) bestimmt.

Die gefundenen l-Werte wurden (für jeden Druck) nunmehr in grossem Massstabe in ein Koordinatensystem eingetragen (Abszissenkonzentrationen; Ordinaten-l-Werte). Mittels der so entstandenen Kurven liess sich aus den später bei der Verseifung gefundenen l-Werten die zugehörige Konzentration ohne weiteres ablesen.

Die definitiven Geschwindigkeitsmessungen wurden bei 1, 500, 1000 und 1500 Atm. ausgeführt. Die erste Widerstandsmessung (die den Wert für c_1 lieferte) erfolgte $1^3/_4$ Stunden nach dem Mischen der Flüssigkeiten; die zweite (aus der sich c_2 ergab) 60 Minuten später.

Die in dem Rheostaten eingeschalteten Widerstände wurden stets so gewählt, dass das Minimum in die Mitte des Messdrahts fiel: der Ablesefehler hat dann bekanntlich den geringsten Einfluss auf das Resultat.

E. Die Ergebnisse.

Dieselben sind in Tabelle 14 zusammengefasst. W ist der gemessene Widerstand, l dessen reziproker Wert, k und k' sind nach den Gleichungen (1), S. 343, berechnet mittels der Werte, die unter $c . 10^5$, bzw. $c' . 10^5$ aufgeführt sind.

Tabelle 14.

Elektrische Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat (0·01-norm.) durch Natron (0·01-norm.) bei 2·40° und verschiedenen Drucken.

Druck in Atm.	Konzentration	W	$l \cdot 10^6$	$c \cdot 10^5$ graphisch	$c' \cdot 10^5$ ber. nach *Walker*	k ber. aus c_1 und c_2	k' ber. nach *Walker* aus c_1' und c_2'
1	c_1	367·6	2720	393	*368*	1·22	*1·38*
	c_2	409·7	2441	305	*282*		
	c_1	365·4	2737	398	*373*	1·21	*1·36*
	c_2	407·6	2453	309	*286*		
500	c_1	367·8	2719	354	*330*	1·37	*1·54*
	c_2	406·4	2461	274	*253*		
1000	c_1	355·3	2815	357	*334*	1·53	*1·73*
	c_2	397·1	2518	269	*248*		
1500	c_1	356·7	2803	339	*316*	1·67	*1·88*
	c_2	398·1	2512	253	*233*		

In Tabelle 15 sind die auf elektrischem Wege ermittelten Verseifungskonstanten mit den früher titrimetrisch gefundenen verglichen. Aus der völligen Übereinstimmung der betreffenden Zahlenwerte ergibt sich, dass die Abweichungen, die die nach Walker (Tabelle 14, letzte Kolumne) berechneten Reaktionskonstanten aufweisen, der Tatsache zuzuschreiben sind, dass die Natronlösung nicht in demselben Masse dissociiert ist, wie die Natriumacetatlösung.

Tabelle 15.

Temperatur 2·40°.

Druck in Atm.	k titrimetrisch	k elektrisch	Einfluss des Drucks[1]) in %
1	1·22	1·21	—
250	1·26	—	3·7
500	1·35	1·37	11·9
750	1·44	—	18·5
1000	1·52	1·53	25·5
1250	1·59	—	30·9
1500	1·67	1·67	37·4

F. Diskussion der Ergebnisse.

Während wir die ausführliche Diskussion und theoretische Deutung der Resultate auf später verschieben wollen, wenn auch andere Reaktionen in den Kreis der Untersuchung gezogen sein werden, sei hier noch kurz darauf hingewiesen, dass auch in diesem Falle der

[1]) Der Einfluss ist ausgedrückt in Prozenten des Werts von k bei 1 Atm. Druck.

Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit sich sowohl mittels der linearen Gleichung:

$$k_p = a + bp,$$

wie mittels der van 't Hoffschen Gleichung:

$$\frac{d.l.k}{dp} = \text{Konstans}$$

beschreiben lässt (vgl. Tabelle 16).

Tabelle 16.

Einfluss des Drucks auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat (0·01-norm.) durch Natron (0·01-norm.) bei 2·40°.

p in Atm.	k (gefunden)	Nach $k_p = a + bp$	Nach $\frac{d.l.k}{dp} = \text{Konstans}$
1	1·21	(1·21)	(1·21)
250	1·26	1·29	1·28
500	1·36	1·36	1·35
750	1·44	1·44	1·42
1000	1·52	1·52	1·50
1250	1·59	1·59	1·58
1500	1·67	(1·67)	(1·67)

Zusammenfassung.

1. Es wurde der Einfluss des Drucks auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats (0·01-norm.) durch Natron (0·01-norm.) bei 2·40° im Druckintervall 1—1500 Atmosphären studiert.

2. Zwei Methoden wurden zu diesem Zwecke ausgearbeitet: eine titrimetrische, sowie eine elektrische, die uns instand setzten, die Reaktionsgeschwindigkeit unter hohem Drucke mit derselben Genauigkeit zu messen wie bei 1 Atm. Druck. Diese Verfahren führten zu identischen Ergebnissen.

3. Die genannte Reaktionsgeschwindigkeit ist bei 1500 Atm. 37·4% grösser als bei 1 Atm.

4. Die Versuchsergebnisse lassen sich sowohl mittels der Gleichung $k_p = a + bp$ wie mittels des Ausdrucks $\frac{d.l.k}{dp} = \text{Konstans}$ beschreiben.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Im Mai 1914.

Über Quecksilberjodid. I.

Von

A. Smits und S. C. Bokhorst.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 9. 14.)

Zu den interessantesten Beispielen der Erscheinung der Allotropie gehört Jodquecksilber, dessen rote tetragonale Form sich bei ca. 127° in eine gelbe rhombische Modifikation umwandelt. Als wir diesen Stoff bei höhern Temperaturen studierten, beobachteten wir eine eigentümliche Erscheinung, welche, wie sich beim Nachspüren der Literatur ergab, schon von Rodwell[1]) beschrieben wurde und für uns die Veranlassung war, diesen Stoff im Lichte der Theorie der Allotropie näher zu betrachten. Diese Erscheinung besteht darin, dass, nachdem die rote Phase bei ca. 127° in die gelbe übergegangen ist, der Stoff bis ca. 180° gelb bleibt, aber darauf allmählich immer deutlicher rot gefärbt wird und bei der Schmelztemperatur zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmilzt. Dass diese Farbänderung kontinuierlich verläuft, wurde von uns schon früher mikroskopisch bestätigt.

Diese Erscheinung wurde nun auf folgende Weise erklärt[2]). Nach der Theorie der Allotropie ist das System Jodquecksilber mindestens aus zwei verschiedenen Molekelarten aufgebaut. Nehmen wir hier zwei Molekelarten α und β an, und denken wir uns, dass eine Phase, welche ausschliesslich α-Molekeln enthält, gelb, und eine, welche schließlich β-Molekeln enthält, dunkelrot ist, dann ist jeder gelbe Zustand des Quecksilberjodids, welchen wir beobachten, ein inneres Gleichgewicht zwischen α- und β-Molekeln, welches aber stark an der α-Seite liegt, und ebenso ist jede rote Phase des Quecksilberjodids ein inneres Gleichgewicht, das stark an der β-Seite liegt.

Die kontinuierliche Farbeänderung zwischen 180 und 255·3° wies also darauf hin, dass die Linie des innern Gleichgewichts, welche oberhalb der Umwandlungstemperatur anfangs senkrecht aufwärts geht, sich oberhalb 180° immer stärker nach der roten β-Seite umbiegt, um ziemlich dicht an der β-Achse die Schmelzfigur des Pseudosystems zu treffen.

[1]) Phil. Trans. **173**, 1125 (1882).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 421 (1911).

Weil nun das Bestehen eines Umwandlungspunkts nach der Theorie der Allotropie beweist, dass die Linie für das innere Gleichgewicht des festen Zustandes in dem Pseudosystem einem Entmischungsgebiet für Mischkristalle begegnet, und die innere Gleichgewichtslinie zwischen 180 und 255·5° kontinuierlich aus einem Gebiet von gelben Mischkristallen in ein Gebiet für rote Mischkristalle überzugehen scheint, wurde geschlossen, dass das Entmischungsgebiet in das pseudobinäre System oben geschlossen ist, und die Schmelzlinie kontinuierlich sein muss, wie in Fig. 1 angegeben worden ist.

Auf Grund des beobachteten kontinuierlichen Überganges des gelben Jodquecksilbers in eine rote feste Phase oberhalb des Umwandlungspunkts wurde also geschlossen, dass im pseudobinären System unterhalb 255·5 und oberhalb 127° die gelben Mischkristalle kontinuierlich in rote übergehen.

Da die gelben Mischkristalle rhombisch und die roten tetragonal sind, bedeutet dieses also einen kontinuierlichen Übergang zwischen Mischkristallen verschiedener Kristallsysteme.

Gegen die Annahme eines derartigen kontinuierlichen Überganges lassen sich ohne Zweifel im allgemeinen ernsthafte Bedenken anführen, aber dabei darf man nicht vergessen, dass von Herbette[1]) schon gefunden worden ist, dass im System Kalium-Thalliumtartrat monokline Mischkristalle kontinuierlich in rhombische übergehen, so dass das Experiment uns schon gezeigt hat, dass ein solcher kontinuierlicher Übergang in der Tat möglich ist, insbesondere bei Kristallsystemen, welche einander sehr verwandt sind. Wir sind also einerseits zu der Einsicht gekommen, dass ein kontinuierlicher Übergang zwischen Mischkristallen verschiedener Kristallsysteme möglich ist, und andererseits weisen die beobachteten Erscheinungen hier mit soviel Wahrscheinlichkeit auf diesen Umstand hin, dass um die Annahme dieser Kontinuität vorläufig nicht herumzukommen ist.

Das Ziel dieser Abhandlung ist nun, etwas näher auseinander zu setzen, welchen experimentellen Tatsachen die T, x-Figur Rechnung tragen soll.

Dabei werden wir die Gelegenheit haben, die von Tammann[2]) und Hasselblatt[3]) angeführten Einwände zu widerlegen. Wie schon früher mitgeteilt wurde, konnte das Bestehen eines Entmischungsgebietes im pseudobinären System auf folgende Weise bewiesen werden.

[1]) Compt. rend. **140** (1905).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 101 (1913).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 61 (1913).

Jodquecksilber wurde in sehr dünnwandigen Röhrchen von 2 bis 3 mm innerem Durchmesser in einem Ölbad bis zu einer bestimmten Temperatur oberhalb des Übergangspunkts erhitzt und dann plötzlich in ein anderes Ölbad eingeführt, das stark gerührt wurde, und dessen Temperatur niedriger als die des ersten, aber oberhalb der des Umwandlungspunktes gelegen war.

Diesem Experiment lag folgende Überlegung zugrunde. Wenn es möglich ist, die Abkühlung so schnell stattfinden zu lassen, dass das innere Gleichgewicht der Temperatur nicht folgen kann, dann muss der pseudobinäre Charakter zutage treten. Tritt der Stoff nämlich in das Entmischungsgebiet, so wird Entmischung auftreten können, und sich neben der gelben Mischkristallphase eine rote bilden. Weil dieses Zweiphasensystem aber stark metastabil ist, wird es bald wieder verschwinden unter Bildung einer gelben Phase, welche in innerem Gleichgewicht steht.

Es gelang uns in der Tat, bei sehr raschem Arbeiten das vorübergehende Auftreten des roten Quecksilberjodids zu beobachten, womit das Bestehen eines Entmischungsgebietes im Pseudosystem bewiesen worden war.

Die Bedeutung dieses Resultats ist aber von Tammann[1]) angezweifelt worden, indem er sagte, „konnte wirklich bei der Überführung der dünnwandigen Glaskapillaren mit dem gelben HgJ_2 aus dem Bade von 205 bis 215° in das Bad von 130° in keinem Punkt des gelben HgJ_2 die Temperatur unter 127° gesunken sein?“ Jeder, der mit HgJ_2 experimentiert hat, wird aber wissen, dass, wenn man gelbes HgJ_2 von 127 bis 215° langsam an der Luft abkühlen lässt, es einige Minuten dauert, ehe die rote Phase und dann noch sehr lokal auftritt. In Übereinstimmung mit dieser Tatsache trat die oben beschriebene Erscheinung dann auch nur bei äusserst rascher Abkühlung auf.

Tammann liess in der Meinung, dass das von ihm geäusserte Bedenken in der Tat die Erklärung der beobachteten Erscheinung sein könnte, durch Hasselblatt[2]) das Experiment auf andere Weise wiederholen. Er benutzte als Bad ein mit Paraffinöl gefülltes Reagensrohr, und zwar in schräger Lage. Durch zwei untergestellte Bunsenbrenner wurde die Temperatur im obern Teil z. B. auf 250°, im untern Teil auf 130° oder 140° gehalten und die dünnwandige Kapillare mit dem Jodquecksilber dann aus dem warmen in den kalten Teil geführt.

Auf diese Weise wurde allerdings das Überführen durch die Luft, das aber ohne jede Gefahr ist, vermieden; aber natürlicherweise

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.

wurde die Bildung einer roten Phase oberhalb der Temperatur des Übergangspunkts nicht beobachtet, weil jetzt die Abkühlung von der Kapillare in der beinahe stillstehenden Flüssigkeit zu langsam stattfindet. Bei unsern Versuchen wurde das Bad von 130° immer möglichst schnell mittels eines von einem elektrischen Motor getriebenen Rührers gerührt, so dass die anhängende Flüssigkeitsschicht höherer Temperatur augenblicklich weggenommen wurde, wodurch die Abkühlung möglichst rasch stattfand[1]).

Der Einwand Tammanns ist also unbegründet, und die Experimente Hasselblatts beweisen nichts. — Ungeachtet dessen schien es erwünscht, auch auf anderem Wege die entworfene Tx-Figur zu bestätigen, denn bei Fortsetzung der Versuche hatte es sich herausgestellt, dass nicht alle HgJ_2-Präparate die oben genannte Erscheinung gleich deutlich zeigten. Während bei dem einen Präparat das Auftreten der roten Phase oberhalb des Übergangspunkts ohne jede Schwierigkeit beobachtet werden konnte, war diese Erscheinung bei einem andern Präparat viel weniger deutlich oder blieb sogar ganz aus. Die innere Gleichgewichtseinstellung, welche bei HgJ_2 im allgemeinen sehr rasch stattfindet, verläuft in den verschiedenen Präparaten nicht mit derselben Geschwindigkeit. Vielleicht spielen hier äusserst geringe Mengen von einem oder mehrern Katalysatoren eine wichtige Rolle. Dabei wurde noch eine andere Schwierigkeit entdeckt, nämlich diese, dass oft das HgJ_2, das mit der Glaswand in Berührung ist, in Hg_2J_2 übergeführt wird. Dieses Quecksilberjodür bedeckt die Glaswand der Kapillare mit einer gelbgrünen Schicht, wodurch eine Farbeänderung des HgJ_2 nicht mehr beobachtet werden kann.

Bei den folgenden Versuchen benutzten wir, um diese Schwierigkeit zu vermeiden, Jenaer Glas. Bei den neuen Versuchen wurden Kapillaren dieses Glases zum Teil mit HgJ_2 gefüllt und von verschiedenen Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunkts plötzlich in flüssige Luft eingeführt. Darauf wurden die Kapillaren in ein Wasserbad von ca. 18° und damit möglichst bald wieder auf Zimmertemperatur gebracht.

Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

1. Die Kapillare wurde auf **192°** erhitzt, plötzlich in flüssiger Luft abgeschreckt und darauf möglichst schnell auf Zimmertemperatur gebracht.

[1]) Will man das Überführen durch die Luft vermeiden und ungeachtet dessen eine sehr rasche Abkühlung behalten, so kann man die Kapillare mit Jodquecksilber in ein Röhrchen mit Öl des warmen Bades, aus dem einen Bade in das andere überführen.

Die Masse war homogen gelb.

Nach 2 Minuten trat an einigen Stellen die rote Phase auf.

Nach 6 Minuten hatten diese Stellen merkbar in Grösse zugenommen.

Nach 10 Minuten waren die Stellen zu grössern roten Flecken verwachsen. Das Verhältnis war halb rot, halb gelb.

Nach 20 Minuten waren noch verschiedene ziemlich grosse gelbe Flecken übrig.

2. Die Kapillare wurde jetzt von **203°** plötzlich abgekühlt usw.

Die Masse war bei gewöhnlicher Temperatur homogen gelb.

Nach $1^1/_2$ Minuten konnten wenige rote Stellen beobachtet werden.

Nach 6 Minuten hatten diese Stellen an Anzahl zugenommen und waren stark vergrössert. Der Inhalt der Kapillare war halb rot, halb gelb.

Nach 9 Minuten war Rot schon überwiegend.

Nach 16 Minuten war beinahe alles rot.

3. Die Kapillare wurde jetzt von **220°** plötzlich abgekühlt usw.

Die Masse war bei gewöhnlicher Temperatur homogen gelb.

Nach 1 Minute konnte schon eine ziemlich grosse Anzahl roter Stellen beobachtet werden.

Nach 3 Minuten hatte die Anzahl dieser Stelle stark zugenommen, indem einige zu grössern roten Flecken verwachsen waren.

Nach 6 Minuten war Rot schon überwiegend.

Nach 10 Minuten war beinahe alles rot.

4. Die Kapillare wurde jetzt von **231°** plötzlich abgekühlt usw.

Die Masse war bei gewöhnlicher Temperatur homogen gelb.

Schon nach 20 bis 30 Sekunden waren rote Stellen sichtbar.

Nach $1^1/_2$ bis 2 Minuten waren diese zu grössern Flecken verwachsen.

Nach 3 Minuten war das Verhältnis schon halb rot, halb gelb.

Nach 6 Minuten war der Inhalt der Kapillare beinahe ganz rot.

5. Die Kapillare wurde jetzt von **244°** plötzlich abgekühlt usw.

Die Masse war bei gewöhnlicher Temperatur nicht homogen, sie zeigte von Anfang an ziemlich viele rote Stellen, welche sich rasch ausbreiteten.

Nach 1 Minute war das Verhältnis schon halb rot, halb gelb.

Nach 3 Minuten war beinahe alles rot.

6. Die Kapillare wurde von **251°** plötzlich abgekühlt usw.

Die Masse war bei gewöhnlicher Temperatur nicht homogen und zeigte eine grosse Anzahl roter Stellen.

Nach 1 Minute war die Masse überwiegend rot.

7. Die Kapillare wurde von **254°** plötzlich abgekühlt usw.

Bei gewöhnlicher Temperatur war die Masse nicht homogen und enthielt eine sehr grosse Anzahl roter Stellen.

Nach $^1/_2$ Minute war beinahe alles rot.

Nach 1 Minute war die Masse vollständig rot.

8. Die Kapillare wurde jetzt von **255°** plötzlich abgekühlt usw.

Bei gewöhnlicher Temperatur war die Masse nicht homogen, das Verhältnis war halb rot, halb gelb.

Nach 10 Sekunden war alles vollständig rot.

9. Die Kapillare wurde schliesslich von **257°** plötzlich abgekühlt.

Weil diese Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts des Quecksilberjodids gelegen ist, war die Masse flüssig, als sie in flüssiger Luft abgeschreckt wurde.

Sofort nach dem Herausziehen war die Masse homogen rot und änderte sich sichtbar nicht mehr.

Zwischen diese so erhaltenen roten Masse und der gewöhnlichen roten Modifikation wurde keinerlei Unterschied konstatiert.

Hieraus ergibt sich also, dass die bei den Versuchen 1 bis 4 erhaltene Masse bei gewöhnlicher Temperatur anfangs homogen gelb ist. Bei den Versuchen 5 bis 8 ist die Masse anfangs sehr deutlich heterogen halb gelb, halb rot, und wenn man das geschmolzene HgJ_2, welches eine tiefrote Flüssigkeit ist, auf die hier beschriebene Weise behandelt, dann bekommt man wieder, ebenso wie bei Temperaturen unterhalb 244°, eine homogene Masse, aber jetzt ist die feste Masse rot.

Ein anderer interessanter Versuch war dieser. Eine Kapillare mit HgJ_2 wurde von **251°** plötzlich in flüssiger Luft abgeschreckt und augenblicklich danach in ein Bad von **128°** geführt, bei welcher Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit praktisch Null ist. Es wurde jetzt beobachtet, dass die Masse deutlich heterogen war, und gelbe und rote Partikelchen nebeneinander lagen[1]).

Aus den hier beschriebenen Versuchen lässt sich schliessen, dass bei plötzlicher Abkühlung von HgJ_2, welches sich in dem Temperaturintervall von ca. **244°** bis zum Schmelzpunkt **255·5°** in innerliches Gleichgewicht gestellt hat, etwas Besonderes stattfindet.

Quecksilberjodid, welches sich im innern Gleichgewicht befindet, ist homogen, und wenn man es in diesem Zustand durch plötzliche Ab-

---

[1]) Dieser Versuch ist darum so interessant, weil man meinen konnte, dass die Masse nach dem Abschrecken anfangs immer homogen ist, und das Auftreten der roten Phase erst später eintritt. — Dieses scheint also nicht der Fall zu sein.

kühlung fixiert, dann wird die erhaltene Masse ebenfalls homogen sein, wenn die Fixation wenigstens überall vollständig ist.

Die Fixation ist aber bei HgJ_2, das sich so aussergewöhnlich rasch in inneres Gleichgewicht stellt, ohne Zweifel niemals vollständig. Innerhalb der Masse, wo die Abkühlung weniger plötzlich ist als an der Oberfläche, wird die Reaktion auch weiter fortgeschritten sein, aber das verhütet nicht, dass das HgJ_2 an seiner Oberfläche in diesem Fall homogen aussehen kann, wie denn auch die Versuche 1 bis 4 und 9 beweisen. Dass die Masse in den Versuchen 5 bis 8 nach dem Abschrecken bei gewöhnlicher Temperatur heterogen erschien, deutet also auf eine Besonderheit, welche sich durch die gegebene T,x-Fig. 1 auf ungezwungene Weise erklären lässt.

Aus dieser Figur erhellt, dass von einer bestimmten Temperatur an beim Abschrecken des Quecksilberjodids Entmischung in dem festen

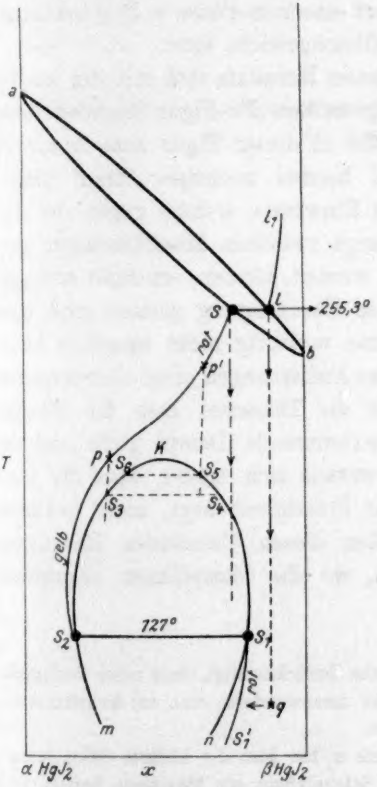


Fig. 1.

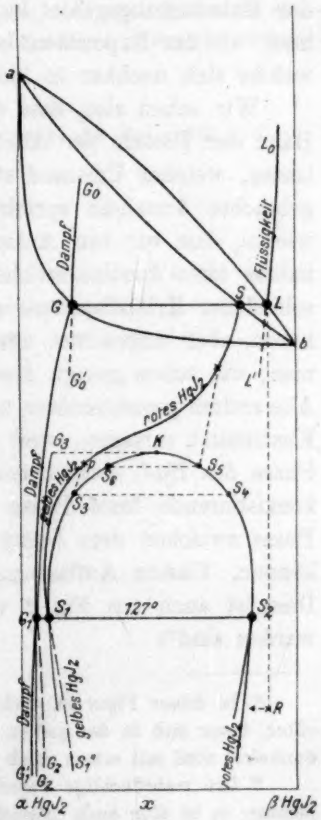


Fig. 2.

Zustand auftritt, so dass die Masse bei gewöhnlicher Temperatur heterogen erscheinen muss.

Nach Fig. 1[1]) ist dies noch der Fall beim Abschrecken von HgJ_2 von einer Temperatur von 255°, also sehr nahe dem Schmelzpunkt, wie auch beobachtet wurde. Dabei ist aus der Figur ersichtlich, dass die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Masse stärker rot sein wird, je nachdem die Temperatur, bis zu welcher das HgJ_2 erhitzt wurde, höher war. Es leuchtet ein, dass das erhaltene Zweiphasensystem stark metastabil ist und sich in die stabile rote Phase mit einer Geschwindigkeit umwandeln wird, welche grösser sein wird, je nachdem bei der Entmischung sich mehr von der roten Phase gebildet hat, denn die rote Entmischungsphase wird mehr Kerne der stabilen roten Phase enthalten als die gelbe. Weiter ist aus unser Figur zu ersehen, dass, wenn man das eben geschmolzene HgJ_2, welches durch l angedeutet ist, abschreckt, das Entmischungsgebiet in diesem Fall nicht erreicht wird, und dass man, wie das Experiment lehrte, sofort eine rote Phase z. B. q bekommt, welche sich nachher in innerliches Gleichgewicht setzt.

Wir sehen also, dass die erhaltenen Resultate sich mit der an der Hand der Theorie der Allotropie aufgestellten Tx-Figur leicht erklären lassen, welcher Umstand stark für die in dieser Figur zum Ausdruck gebrachte Annahme spricht. Es sei hierbei nochmals darauf hingewiesen, dass wir von Anfang an die Einwände, welche gegen die Annahme eines kontinuierlichen Übergangs zwischen Mischkristallen verschiedener Kristallsysteme angeführt werden können, ernsthaft erwogen haben, aber ungeachtet dessen zu der Überzeugung gelangt sind, dass man, wie schon gesagt, diese Annahme vorläufig nicht umgehen kann. Alle andern pseudobinären und ternären Auffassungen ohne obengenannte Kontinuität versagen, weil sie selbst die Tatsache, dass die flüssige Phase des HgJ_2 dunkelrot, der koexistierende Dampf gelb und die koexistierende feste Phase rot ist, woraus sich ergibt, dass die feste Phase zwischen dem Dampf und der Flüssigkeit liegt, nicht erklären können. Unsere Auffassung trägt allen diesen Umständen Rechnung. Dies ist auch aus Fig. 2 ersichtlich, wo die Dampflinien angegeben worden sind[2]).

---

[1]) In dieser Figur ist auch die Tatsache berücksichtigt, dass rotes Jodquecksilber, bevor sich in der gelben Modifikation umzuwandeln, von rot kontinuierlich dunkelrot wird mit einem Stich ins Violette.

[2]) Die mehrflüchtige Pseudokomponente α hat hier die höchste Schmelztemperatur; es ist aber auch möglich, dass die Schmelzfigur ein Maximum besitzt, und in diesem Falle kann α die niedrigste Schmelztemperatur besitzen. — Die T, x-

Zusammenfassung.

Das System HgJ_2 wurde im Lichte der Theorie der Allotropie weiter studiert. Es wurden die Abschreckungsversuche fortgesetzt. Der kontinuierliche Farbenwechsel von Gelb in Rot, welchen HgJ_2 oberhalb 127° zeigt, kombiniert mit der Tatsache, dass geschmolzenes HgJ_2 eine dunkelrote Flüssigkeit ist, welche bei plötzlicher Abkühlung eine homogene feste rote Phase gibt, die sich nicht von der gewöhnlichen roten Modifikation unterscheiden liess; führte mit der Tatsache, dass dampfförmiges HgJ_2 gelb ist, zu derselben T, x-Figur, welche schon früher gegeben wurde. Die Resultate der neuern Abschreckungsversuche konnten mittels dieser Figur leicht erklärt werden.

Figur in der Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 402 (1913) ist aus Versehen falsch angegeben worden.

Dr. A. L. W. E. van der Veen hat auf meine Veranlassung das kristallographische Studium des Jodquecksilbers unternommen, und von dem Resultat dieses Studiums wird es abhängen, ob die hier gegebene T, x-Figur unverändert behalten bleiben kann.

Amsterdam, Anorgan.-chemisches Laboratorium der Universität,
31. August 1914.

Über Quecksiberjodid. II.

Von

A. Smits und **S. C. Bokhorst.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 9. 14.)

Weil das HgJ_2 von ca. 240° an eine starke Änderung in seiner innern Zusammensetzung erfährt[1]), lag die Vermutung auf der Hand, dass die Schmelzlinie des HgJ_2 in einem binären System einen eigentümlichen Verlauf zeigen würde.

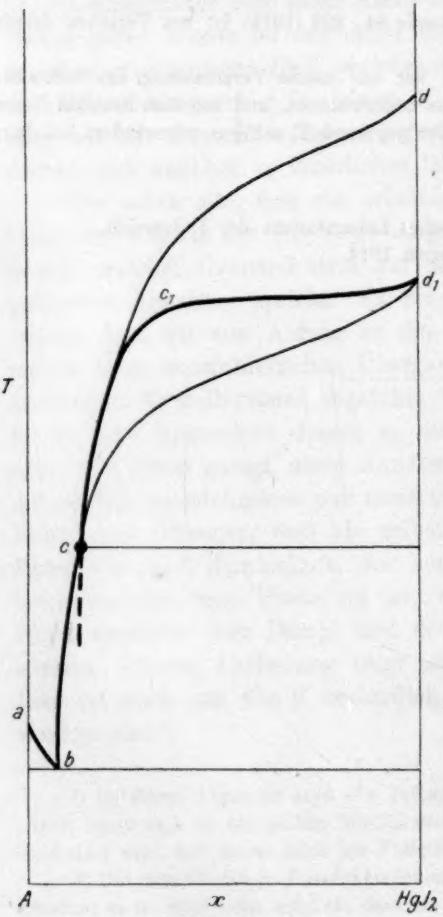


Fig. 1.

Wenn das HgJ_2 oberhalb des Umwandlungspunkts keinen kontinuierlichen Übergang von Gelb in Rot zeigte, sondern gelb blieb, so würde die Tx-Figur eines Systems $A—HgJ_2$ folgendermassen schematisch angegeben werden können (siehe Fig. 1). Die Schmelzlinie des gelben HgJ_2, cd würde in dem Schmelzpunkt der gelben Modifikation d enden und diejenige der roten Modifikation in den Schmelzpunkt dieser Phase, nämlich d_1. Nun tritt aber der merkwürdige Fall ein, dass die gelbe Modifikation, bevor sie ihren Schmelzpunkt erreicht, kontinuierlich sich in eine rote feste Phase verwandelt, was unsern

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 421 (1911).

Vorstellungen nach ein Sinken des Schmelzpunkts veranlassen wird. Nehmen wir der Einfachheit halber an, dass der Schmelzpunkt dieser bei höherer Temperatur gebildeten roten Phase praktisch zusammenfällt mit dem Schmelzpunkt d_1, welcher die metastabile rote Modifikation unter normalem Verhalten zeigen würde, dann sieht man sofort ein, dass die Schmelzlinie des HgJ_2 von 127° bis zum Schmelzpunkt einen Verlauf zeigen würde, wie in der Linie $c\,c_1\,d_1$ angegeben worden ist. Diese Schmelzlinie würde also dann über eine gewisse Strecke einen sehr grossen Wert von $\frac{dx}{dT}$ besitzen. Diese Eigentümlichkeit lässt sich thermodynamisch auf folgende Weise näher beleuchten.

Für die Schmelzlinien der roten und gelben Modifikation gilt die Beziehung:

$$T\frac{dx_{L_1}}{dT} = -\frac{W_{S_1L_1}}{(x_{S_1}-x_{L_1})\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_{L_1}^2}\right)_{P,\,T}}$$

und:

$$T\frac{dx_{L_2}}{dT} = -\frac{W_{S_2L_2}}{(x_{S_2}-x_{L_2})\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_{L_2}^2}\right)_{P,\,T}},$$

worin S_1 sich auf die rote und S_2 sich auf die gelbe feste Phase bezieht, während L_1 die Lösung bedeutet, welche mit der roten, und L_2 diejenige, welche mit der gelben festen Phase gesättigt ist. Weiter sei noch daran erinnert, dass W_{SL} die differentielle Lösungswärme ist, also die Wärme, welche frei wird, wenn 1 g-Mol der festen Phase sich in eine unendlich grosse Menge der koexistierenden Lösung L auflöst. Diese Grösse ist in normalen Fällen negativ.

Betrachten wir die Werte von $\frac{dx_L}{dT}$ bei der Umwandlungstemperatur, dann sehen wir sofort ein, dass, weil x_{L_2} in diesem Fall gleich x_{L_1} ist, die Differenz zwischen den Werten von $\frac{dx_{L_1}}{dT}$ und $\frac{dx_{L_2}}{dT}$ ausschliesslich in den Grössen $W_{S_1L_1}$ und $W_{S_2L_2}$ zu suchen ist.

Aus dem Umstand, dass $\frac{dx_{L_1}}{dT} > \frac{dx_{L_2}}{dT}$, folgt also, dass $W_{S_1L_1} > W_{S_2L_2}$.

Die differentielle Lösungswärme der roten Phase ist also grösser als diejenige der gelben Phase.

Weil nun unserer Vorstellung nach dem Rotsein des HgJ_2, unterhalb des Umwandlungspunkts und ein wenig unterhalb des Schmelzpunkts, dieselbe Ursache zugrunde liegt, lässt sich aus der Tatsache, dass das HgJ_2 bei ca. 200° anfängt rot zu werden, schliessen, dass die

differentielle Lösungswärme der festen Phase von diesem Punkte an wachsen muss, wodurch der Wert für $\frac{dx}{dT}$ eine raschere kontinuierliche Zunahme zeigen wird.

Mit dem Zweck, diese Vorhersagung zu prüfen, wurde die Löslichkeits- oder Schmelzlinie von HgJ_2 in zwei verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Beiläufig konnte dann noch eine weniger prinzipielle Frage beantwortet werden, nämlich diese, ob aus den Löslichkeitsbestimmungen die Lage des Umwandlungspunkts gefunden werden kann. Diese Frage war nicht ohne Interesse, erstens weil die Lage des Umwandlungspunkts des HgJ_2 nicht genau bekannt ist, und zweitens, weil es Mascarelli[1]), welcher die Löslichkeit von HgJ_2 in organischen Nitroverbindungen bestimmte, nicht gelang, zwei einander schneidende Löslichkeitslinien zu finden. Bevor wir nun zu den Löslichkeitsbestimmungen schreiten, ist es erwünscht, hier kurz zusammenzufassen, was in der Literatur über das Wesen der HgJ_2-Lösungen bekannt ist.

Alle Forscher, welche sich mit der Löslichkeit des HgJ_2 beschäftigt haben, teilen mit, dass die Farbe der Lösungen gelb war. Wir können hier verweisen auf die Untersuchungen von Kastle und Clark[2]), welche ihre Experimente über 24 organische Lösungsmittel, darunter Alkohol, Ester, Halogenverbindungen usw. erstreckten. Weiter ist hier Sulc[3]) zu nennen, der 20 Lösungsmittel probierte. Sulc bekam zwar in ein paar Fällen eine orange oder rote Lösung, aber jedesmal stellte sich heraus, dass diese Farbe verursacht wurde durch das Jodion, welches unter dem Einfluss des Lösungsmittels in Freiheit gesetzt war.

Kastle und Reed[4]) teilten im Zusammenhang mit der Farbe der Lösungen die Vermutung mit, dass das HgJ_2 sich, bevor es in Lösung geht, in die gelbe, also metastabile Modifikation umsetzt. Diese Äusserung ist natürlich thermodynamisch unrichtig, obwohl die von der Theorie der Allotropie gegebene Erklärung, welche mit der Thermodynamik in vollem Einklang ist, stark an diese Äusserung von Kastle und Reed erinnern.

Nach A. Smits[5]) läuft die Erklärung darauf hinaus, dass, während das stabile innere Gleichgewicht unterhalb des Umwandlungspunkts in der festen Phase an der Seite der roten β-Molekeln liegt, das innere

[1]) Gaz. chim. ital. **36**, II, 880 (1906).
[2]) Amer. Chem. Journ. **22**, 473 (1899).
[3]) Zeitschr. f. anorg.. Chemie **25**, 399 (1900).
[4]) Amer. Chem. Journ. **27**, 205 (1902).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 385 (1913).

Gleichgewicht in der Lösung gerade an der andern Seite liegt, d. h. an der Seite der gelben α-Molekeln.

Wenn also die roten Mischkristalle in Kontakt mit einer ungesättigten Lösung gebracht werden, so werden diese Kristalle beinahe ausschliesslich die gelben α-Molekeln in die Lösung senden, wobei das innere Gleichgewicht in der festen Phase zerstört wird. Die feste rote Phase wird dann aber bestrebt sein, sich wieder in inneres Gleichgewicht zu setzen, indem rote β-Molekeln sich in gelbe α-Molekeln transformieren. Dieser Prozess findet so lange statt, bis das System in stabilem, heterogenem Gleichgewicht ist.

In Zusammenhang mit dieser Vorstellungsweise ist es von grossem Interesse, dass es sich bei unsern Versuchen herausgestellt hat, dass dieses heterogene Gleichgewicht zwischen rotem HgJ_2 und Lösung sich viel langsamer einstellt wie dasjenige zwischen gelbem HgJ_2 und Lösung. Während dieses heterogene Gleichgewicht bei der Temperatur des Umwandlungspunkts bei rotem HgJ_2 mindestens **3 Stunden** forderte, war dieses heterogene Gleichgewicht bei der gelben Modifikation schon nach **20 Minuten** vollkommen erreicht.

Die soeben gegebene Beschreibung des Auflösungsprozesses des HgJ_2, welche ersehen liess, dass man hier immer mit einer Superposition zweier Prozesse zu tun hat, erklärt die genannte Differenz vollkommen, weil beim Auflösen das rote HgJ_2 eine bedeutende chemische Umsetzung stattfinden muss, welche beim gelben HgJ_2 wahrscheinlich fast vernachlässigt werden kann.

Dass das innere Gleichgewicht in den HgJ_2-Lösungen stark an der Seite der gelben Molekelarten liegt, folgt auch, wie Smits schon früher bemerkte[1]), aus der Tatsache, dass, wenn die gesättigte HgJ_2-Lösung abgekühlt, das Lösungsmittel verdampft, oder die Lösung mit Wasser verdünnt wird, in diesen Fällen gelbes HgJ_2 ausfällt, selbst wenn die Temperatur weit unterhalb des Umwandlungspunkts liegt.

So hat Gernez[2]) bei 60 Lösungsmitteln untersucht, in welcher Form das HgJ_2 sich abscheidet, wenn das Lösungsmittel bei 80° verdampft. Immer erschien die gelbe Form. Dieselbe Erscheinung wurde beobachtet, als er Lösungen des HgJ_2 bis — 79° oder bis — 180° abkühlte.

Retgers[3]), Kastle und Clark[4]), Reinders[4]), Kastle und Reed[4])

[1]) Loc. cit.
[2]) Compt. rend. **136**, 1322.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 252 (1892).
[4]) Loc. cit.

teilen alle mit, dass bei ihren Versuchen die gelbe Form sich zuerst abschied.

Die zwei letzt genannten Autoren bewiesen, dass bei erschütterungsfreier Aufstellung übersättigte HgJ_2-Lösungen mittels roter HgJ_2-Kristallen nicht geimpft werden können, während sofort eine grosse Menge gelbes HgJ_2 entstand bei Impfung mit einem gelben Kristall HgJ_2.

Alle diese Erscheinungen lassen sich, wie Smits gezeigt hat, mittels der Theorie der Allotropie erklären. Diese Theorie nimmt hier ein pseudoternäres System an, aufgebaut aus αHgJ_2-, βHgJ_2-Lösungsmittel, welches bei innerem Gleichgewicht zwischen αHgJ_2 und βHgJ_2 in ein binäres System übergeht.

Die hier besprochenen eigentümlichen Erscheinungen lassen sich dann, wie ausführlich betont wurde, durch die stark einseitige Lage des innern Gleichgewichts zwischen α und βHgJ_2 in der Lösung erklären.

Bestimmungen der Schmelzlinien.

Es wurden die Schmelzlinien der Systeme Nitrobenzol—HgJ_2 und p-Nitrotoluol—HgJ_2 bestimmt.

Das Nitrobenzol wurde viermal fraktioniert, bis die Hauptfraktion innerhalb 0·5° überging. Die Flüssigkeit war schwach grüngelb gefärbt.

Das Nitrotoluol wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert und darauf im Vakuum destilliert.

Das benutzte HgJ_2 war erhalten, indem sehr verdünnte Lösungen von $HgCl_2$ und KJ aus zwei Tropftrichtern unter starkem Rühren in Wasser von 50° floss unter Vermeidung jeden Überschusses einer der zufliessenden Lösungen. Das so erhaltene äusserst feine Kristallpulver wurde abfiltriert, darauf viele Male mit destilliertem Wasser bei 50° geschüttelt und wieder abfiltriert.

Die so erhaltene Masse wurde einige Wochen im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

Mascarelli untersuchte schon die hier genannten Systeme, aber während er seine Experimente nicht weiter als bis eben oberhalb des Umwandlungspunkts ausdehnte, wurde von uns das ganze Temperaturgebiet bis zu dem Schmelzpunkt des HgJ_2 untersucht. Ausserdem unternahm Mascarelli diese seine Experimente nicht auf unbedenkliche Weise, weshalb eine Wiederholung seiner Versuche gewünscht erschien.

Mascarelli bestimmte die Löslichkeit, indem er ungesättigte Lösungen abkühlte und mittels eines Beckmannschen Thermometers die Temperatur beobachtete, bei der nach Impfung das HgJ_2 anfing, sich

auszuscheiden. Da nun auch unterhalb des Umwandlungspunkts das gelbe HgJ_2 auskristallisiert, leuchtet es ein, dass Mascarelli beim Umwandlungspunkt keinen Knick in der Löslichkeitslinie fand.

Die von uns ausgeführten Versuche wurden nach der Röhrchenmethode gemacht. Röhrchen von 8 cm Länge und 1 cm innerem Durchmesser wurden mit gewogenen Mengen der beiden Komponenten beschickt, so dass sie $^3/_4$ gefüllt waren. Darauf wurden die Röhrchen in flüssiger Luft abgekühlt, evakuiert, abgeschmolzen und zur Kontrolle nochmals mit der abgeschmolzenen Spitze gewogen. Diese Röhrchen wurden dann in einem Thermostat mittels einer durch einen Motor getriebenen Schüttelvorrichtung geschüttelt. Als Thermostat wurde benutzt ein grosses Becherglas, welches für die niedrigern Temperaturen mit Olivenöl und für höhere mit einem geschmolzenen Gemisch von KNO_3 und $NaNO_2$ beschickt worden war. Die Temperatur, welche mit einem Satz kontrollierter Anschützthermometer abgelesen wurde, ward mittels eines elektrischen Thermoregulators reguliert, und die Schwankungen lagen bei den höchsten Temperaturen noch innerhalb 0·2°.

Mittels dieser Einrichtung wurde nun bestimmt, bei welcher Temperatur das letzte Partikelchen HgJ_2 verschwand. Zuerst wurde dieser Punkt schnell näherungsweise bestimmt, um danach zu der genauen Bestimmung überzugehen. Wir liessen dazu die Temperatur ein paar Grad unterhalb des vorläufig bestimmten Punktes sinken und erhöhten darauf die Temperatur in verschiedenen Tempos jedesmal um 0·3°, wobei nach jeder Temperaturerhöhung die Temperatur so lange konstant gehalten wurde, als es die Einstellung des heterogenen Gleichgewichts erforderte.

Wenn sich unter andauerndem Schütteln bei einer bestimmten konstanten Temperatur das letzte Partikelchen langsam, in der Zeit, welche ungefähr für die Einstellung des heterogenen Gleichgewichts nötig ist, vollständig auflöst, dann konnte diese Temperatur als die richtige Endschmelztemperatur des betreffenden Gemisches betrachtet werden.

Bei verschiedenen Temperaturen wurde die Zeit bestimmt, welche die Einstellung des heterogenen Gleichgewichts erforderte. Diese Bestimmung fand auf folgende Weise statt: Zuerst wurde eine Temperatur gewählt $\pm 1°$ unterhalb des Endschmelzpunkts. Bei dieser Temperatur blieb eine kleine Menge HgJ_2 ungelöst zurück. Darauf wurde die Temperatur um 0·5° erhöht und sodann fortwährend die Abnahme der Menge festen Stoffs beobachtet. Dieses war möglich, weil die Temperatur so gewählt worden war, dass die zurückgebliebene Quantität sehr gering war. So wurde gefunden, dass bei 180° nach 8 Minuten

nichts mehr von einer Abnahme des festen Stoffs beobachtet werden konnte. Die heterogene Gleichgewichtseinstellung war in der Tat erreicht, denn bei Fortsetzung des Versuchs hat sich nach vielen Stunden nichts mehr geändert.

Schliesslich wurde nach einer vorangehenden Temperaturerniedrigung die Temperatur nochmals 8 Minuten lang auf 180° konstant gehalten und danach 0·5° niedriger eingestellt. Jetzt konnte recht deutlich ein Wachsen der übrig gebliebenen Kristalle beobachtet werden. Auf diese Weise war also sicher gestellt, dass bei 180°, 8 Minuten schon völlig genügen zur Einstellung des heterogenen Gleichgewichts.

Nach vollkommener Auflösung wurde die Temperatur des Bades meistens noch stufenweise erniedrigt, um die Temperatur der spontanen Kristallisation zu finden, weil diese hier auch noch von einiger Bedeutung sein konnte.

Das Resultat der Untersuchungen ist in folgenden zwei Tabellen wiedergegeben.

Die Resultate sind in den hier folgenden Zeichnungen graphisch

Schmelzlinien des HgJ_2 im System HgJ_2—Nitrobenzol.

Mol-% HgJ_2	Endschmelzpunkt der roten Kristalle	Endschmelzpunkt der gelben Kristalle	Temperatur spontaner Kristallisation
0·73	97·9°	—	—
1·02	108·0	—	106°
1·32	118·1	116·8°	113
1·56	124·8	123·9	120
1·63	126·5	126·2	121·7
1·74	128·6	128·9	122
1·81	130·7	131·1	127
1·87	—	133·1	127
2·46	—	144·3	139
3·07	—	155·0	149
3·90	—	165·8	163·5
4·63	—	173·7	—
5·42	—	180·4	—
8·03	—	197·0	186
12·04	—	214·6	210
18·81	—	229·2	226
23·43	—	235·9	231
49·57	—	244·7	242
72·62	—	245·1	242
86·81	—	247·0	—
94·41	—	250·4	248·6
100·00	—	255·3	—

Schmelzlinien des HgJ_2 im System HgJ_2—Nitrotoluol.

Mol-% HgJ_2	Endschmelzpunkt der roten Kristalle	Endschmelzpunkt der gelben Kristalle	Temperatur spontaner Kristallisation
0·83	99·3°	92·3°	—
1·06	107·8	103·8	—
1·47	119·6	118·3	—
2·08	132·9	134·1	—
2·29	136·8	138·7	—
3·60	—	159·3	—
5·67	—	179·2	—
9·92	—	205·6	203·0°
16·21	—	227·3	222
18·97	—	233·2	—
23·69	—	238·2	234·0
26·31	—	242·5	—
33·00	—	247·0	244·5
41·49	—	249·6	248·0
82·96	—	250·8	248·5
89·57	—	251·2	249·5

dargestellt, in welchen die Bestimmungen in der Umgebung des Umwandlungspunkts abgesondert, in grossem Massstabe wiedergegeben sind.

Aus diesen Figuren ersehen wir erstens, dass nicht nur ein deutlicher Knick in der Schmelzlinie des HgJ_2 gefunden wurde, sondern

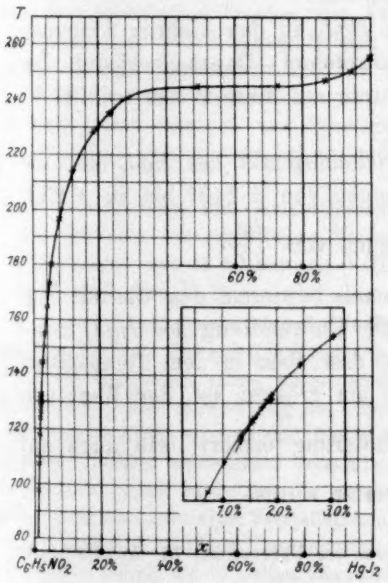


Fig. 2.

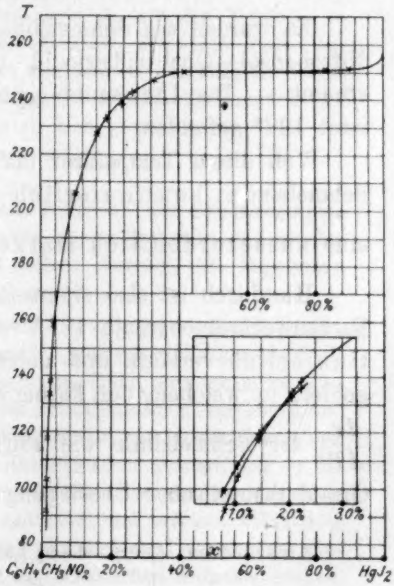


Fig. 3.

dass es selbst möglich war, die metastabilen Verlängerungen der beiden Äste auf beiden Seiten des Umwandlungspunkts zu verfolgen. Dieses letzte war möglich infolge des Ausbleibens der Umwandlung in der Nähe dieses Punkts.

Die Lage des Umwandlungspunkts auf diesem Wege gefunden, war im System Nitrobenzol—Quecksilberjodid **127.5°** und $x = 1.68\%$ und im System Nitrotoluol—Quecksilberjodid **128°** und $x = 1.81\%$.

Das interessanteste Resultat dieser Untersuchungen liegt aber in dem eigentümlichen kontinuierlichen Verlauf der Schmelzlinie oberhalb des Umwandlungspunkts.

Erstens folgt aus dem kontinuierlichen Verlauf, dass auch die Änderungen, welche das HgJ_2 von dem Umwandlungspunkt bis zum Schmelzpunkt erfährt, kontinuierlich sind, und dass also die gelbe Phase in diesem Temperaturgebiet sich kontinuierlich in eine rote umwandelt.

Zweitens sehen wir, dass eben in dem Temperaturgebiet von $\pm 240°$ bis $\pm 250°$, wo das HgJ_2 die stärkste Farbeänderung erfährt, der Wert von $\frac{dx}{dT}$ abnormal gross ist, wie sich dass auch aus theoretischen Gründen erwarten liess.

Zusammenfassung.

Es wurden die Schmelzlinien des HgJ_2 in den binären Systemen Nitrobenzol—Quecksilberjodid und Nitrotoluol—Quecksilberjodid bestimmt. — Der Umwandlungspunkt wurde auf diese Weise bei 127.5°, bzw. 128° gefunden.

Von dieser Temperatur bis zum Schmelzpunkt des HgJ_2 sind die Schmelzlinien kontinuierlich und zeigen von $\pm 240°$ bis zu $\pm 250°$ eine ausserordentlich starke Zunahme von $\frac{dx}{dT}$.

Hierdurch ist also einerseits nochmals bewiesen, dass die mit dem Farbenwechsel oberhalb 127° verknüpfte Umwandlung des HgJ_2 kontinuierlich verläuft, und andererseits, dass eben in dem Temperaturgebiet, in welchem der Farbenwechsel am grössten ist, der Wert von $\frac{dx}{dT}$ der Schmelzlinie die stärkste Änderung erfährt, wie auch auf Grund theoretischer Überlegungen erwartet wurde.

Amsterdam, Anorg.-chem. Laboratorium der Universität, 31. August 1914.

Bücherschau.

Cours de Physique, professé à la Faculté des Sciences de Nancy par E. Rothé première partie: Généralités-Unités-Similitude-Mesures; 183 Seiten, Paris, Gauthier-Villars 1914, 6 fr. 50 c.

Gegenüber den üblichen Lehrbüchern der Physik zeigt das vorliegende Heft, welches im wesentlichen eine allgemeine Einleitung in die Physik enthält, nicht unerhebliche Vorzüge. So finden sich beispielsweise in dem ersten Kapitel über die Einheiten nicht die traditionellen falschen Behauptungen, durch welche diese primären Grundlagen der gesamten Physik sich fast immer so ungenau, ja widerspruchsvoll dargestellt finden, dass man sich erstaunt fragt, wie es möglich ist, dass der Scharfsinn, den die Physiker so reichlich für die kompliziertern Aufgaben ihrer Wissenschaften aufwenden, so ganz bei der Erörterung der allerersten Begriffe zu versagen scheint.

Das Kapitel über die Ähnlichkeit physikalischer Gebilde bringt ferner höchst wichtige und allgemeine Beziehungen zur Sprache, die bisher überhaupt nur in Gestalt gelegentlicher Bemerkungen Erörterung fanden. Ähnlicher dem Vorhandenen ist schliesslich das letzte Kapitel, Messungen, mit den Erörterungen der Genauigkeitsfragen und was damit zusammenhängt. Doch darf man auch diesem Teil eine erhebliche Selbständigkeit der traditionellen Darstellung gegenüber zuschreiben. Der erfrischend moderne Zug der Schrift scheint daher zu rühren, dass der Verfasser als Direktor des Aerodynamischen Instituts in Nancy mit dem praktischen Problem der Aviatik und dadurch mit der Tendenz zu modernem und unabhängigem Denken behaftet erscheint. So wirkt dieser begeisternde und hinreissende Teil der modernen Technik in wohltätigster Weise auf scheinbar längst feststehende Angelegenheiten der Wissenschaft zurück und erzwingt deren Revision und Erneuerung, die in dem gewöhnlichen Trab des akademischen Lebens nicht hat zustande kommen wollen. *W. O.*

Kristallberechnung und Kristallzeichnung, ein Hilfsbuch der Kristallographie mit Betonung der graphischen Verfahren, sowie der analytischen und zonalen Beziehungen von B. Gossner. VIII + 128 Seiten. Leipzig, W. Engelmann 1914. Preis geh. M. 8.—.

Paul Groth, der hochverdiente Begründer der neuern chemischen Kristallographie, ist auch der geistige Vater des vorliegenden wertvollen Werkchens. Teilweise zur Entlastung seines weltbekannten Lehrbuchs, mehr aber noch im Hinblick darauf, dass gegenwärtig die Lehre von der Kristallmessung, -zeichnung und -berechnung durch eine Anzahl fundamentaler Fortschritte der letzten Jahrzehnte in einen Zustand erfreulicher Abrundung und Konzentration gelangt, hat er die vorliegende Arbeit veranlasst, in welcher sich zunächst alles zusammengetragen findet, was den modernen Kristallographen zur schnellen und präzisen Erledigung seiner Aufgaben befähigt. Daneben sind aber noch allgemeinere Erörterungen eingeflochten, soweit sie in nahem Zusammenhang mit praktischen Aufgaben stehen, und dadurch ist ein vielfach interessantes Ganze entstanden, das auch den zu

fesseln vermag, der sich nicht unmittelbar mit bestimmten Aufgaben der Kristallographie beschäftigen will. So wird das Büchlein nicht nur ein unentbehrlicher Bestandteil der chemisch-kristallographischen Laboratorien sein, sondern kein gut beratener Direktor eines Instituts, in welchem gelegentliche derartige Messungen vorgenommen werden, wird unterlassen, diesen zuverlässigen Führer seinem Bücherbestand einzuverleiben. *W. O.*

Les Catalyseurs Biochimiques dans la Vie et dans l'Industrie par J. Effront, Ferments protéolytiques. XII + 772 Seiten. Paris. Dunold et Pinat. 1914. Preis 25 Francs.

Gegenüber den bereits zahlreichen Lehr- und Handbüchern über die Enzymwirkungen nimmt das vorliegende insofern eine besondere Stellung ein, als es sich hier nicht um diese Wirkungen im allgemeinsten Sinne handelt, sondern ausschliesslich um solche Enzyme, welche sickstoffhaltige Substanzen zerlegen. Ferner ist die Behandlungsweise des Gegenstandes nicht sowohl modern-wissenschaftlich im strengen Sinne, wo die Vorgänge von vornherein und grundsätzlich im Sinne der chemischen Kinetik aufgefasst werden, sondern mehr chemisch im ältern und engern Sinne, wonach die stofflichen Veränderungen, sowie die chemischen Faktoren im engern Sinne vorwiegend in den Vordergrund treten. Endlich ist, und das ist das Interessanteste und Wertvollste an dem Buch, auf die technischen Anwendungen der Enzyme, die gegenwärtig bereits eine ziemlich bedeutende Rolle spielt, sachgemäss eingegangen worden. Allerdings noch bei weitem nicht erschöpfend, aber dies liegt in erster Linie daran, dass auf dem Gebiet der angewandten Enzymologie in den alten Industrien fast noch das meiste zu tun übrig ist.

Das Buch zerfällt nach einer Einleitung und einigen Vorbemerkungen in sechs Teile. Der erste behandelt die koagulierenden Katalysatoren: das Thrombin, das Myosinferment, das Lab. Der zweite beschäftigt sich mit dem Pepsin und reversiblen Wirkungen der Diastase, der dritte mit den Trypsinen, und zwar: pankreatische Trypsine, Wirkung der Verdauungsdrüsen, Trypsine von verschiedener Abstammung; Antigene, Antistoffe, Komplemente. Der vierte Teil umfasst Erepsine, und zwar das Erepsin des Verdauungskanals, peptolytische Enzyme, Fermente der Nucleoproteide, Arginase, Creatin-Creatase und Creatase. Der fünfte Teil erörtert die Amidasen, und der sechste endlich behandelt mannigfaltige Anwendungen; offizinelles Pepsin, chemische und diastatische Untersuchung des Magens, Rolle der proteolytischen Enzyme bei der Aufbewahrung des Getreides und des Mehles, sowie bei der Brotbereitung, Rolle der proteolytischen Enzyme in der Brauerei, in der Spiritusbereitung in der Gerberei, Rolle der Amidasen bei der Entstehung des Petroleums, Lactobacillin und ähnliche Produkte, Katalysatoren des Bodens, Verwertung stickstoffhaltiger Abfälle, künstliche stickstoffhaltige Nahrungsmittel und Synthese eiweissartiger Stoffe im Organismus.

Wie man sieht, findet man hier Belehrung über sehr mannigfaltige Vorgänge, die trotz ihres z. T. unbestimmbar hohen Alters und unaufhörlichen Gebrauches während einer Reihe von Jahrtausenden noch bei weitem wissenschaftlich nicht aufgeklärt sind, wie zahlreichere minder wichtigere, aber neuere Prozesse. Die sichtliche innere Teilnahme, mit welcher der Verfasser seinen Gegenstand vorträgt, verfehlt nicht, sich auch auf den Leser zu übertragen, und macht das Studium des ausgedehnten Werkes leicht und angenehm. *W. O.*

Das Tatesche Gesetz.

Eine Antwort an Herrn Lohnstein.

Von

J. Livingston R. Morgan[1]).

(Beitrag aus den Chemischen Laboratorien der Columbia University, Nr. 228.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen den 25. 12. 13.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung[2]) wie auch in einer frühern[3]) hat Herr Lohnstein die vom Verfasser und seinen Schülern erhaltenen Resultate einer Kritik unterzogen. Diese Ergebnisse waren unter dem allgemeinen Titel: „Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Gesetze von Tate," in dem Journ. Amer. Chem. Soc. und zum Teil in der Zeitschr. f. physik. Chemie veröffentlicht worden[4]).

Es wurde seinerzeit nicht für notwendig erachtet, auf die Abhandlung zu erwidern, denn Herrn Lohnsteins Anwendung seines theoretischen Gesetzes auf die experimentellen Daten unserer ersten Abhandlung erstreckte sich nur auf die Ergebnisse von zugestandenermassen vorläufiger Natur, die also mit einem Fehler behaftet waren (denn er benutzte nicht die genauern Resultate) — und ferner, weil seine Anwendung auf diese Ergebnisse sogar deutlich eine grössere Abweichung zeigte als das von uns verwendete modifizierte und beschränkte Gesetz von Tate.

In der neuern Arbeit wendet indessen Herr Lohnstein sein Gesetz

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 410 (1913).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 686 (1908).

[4]) Die Abhandlungen, die in dem Journ. of the Amer. Chem. Soc. erschienen sind, Nr. I bis XVIII, sind in den Bänden **30**, **33** und **35** in den Jahren 1908, 1911 und 1913 veröffentlicht worden. Die ersten sieben dieser Abhandlungen wurden auch in der Zeitschr. f. physik. Chemie abgedruckt, Bände **63**, **64**, **77** und **78**, aber nach dem Erscheinen von Nr. VII verursachte die Wirkung einer neu aufgestellten Regel, wonach Abhandlungen, die in einer andern Sprache erschienen oder erscheinen sollten, von der Aufnahme in die Zeitschr. f. physik. Chemie ausgeschlossen wurde, das Abbrechen der Serie.

auf die vom Verfasser und Miss Cann[1]) ausgeführte Bestimmung der unmittelbar beobachteten Tropfengewichte von fünf Flüssigkeiten an, die bei 27·8° aus 16 verschiedenen Mundstücken mit einem Durchmesser von 3·05 bis 7·86 mm fallen. Bei diesen Bestimmungen war die spätere und viel genauere Apparatenform verwendet worden. Die Übereinstimmung von Herrn Lohnsteins Theorie mit unserer experimentellen Arbeit ist hier wieder überaus unbefriedigend, besonders wenn man sie der ausgezeichneten Übereinstimmung entgegenhält, welche die Anwendung unseres modifizierten Tateschen Gesetzes aufweist. Im Hinblick hierauf allein würde uns eine Antwort auch auf diese spätere Arbeit überflüssig erscheinen, würde nicht Herr Lohnstein versuchen, die schlechte Übereinstimmung seiner Theorie mit unsern Resultaten wegzuerklären, indem er in unserer experimentellen Arbeit einen Fehler von wenigstens 4% annimmt. Ausserdem kritisiert er auch unsere Verwendung der Ramsay und Shieldsschen Gleichung zur Auffindung des Normalwerts eines Mundstücks und viele andere Dinge, so dass eine ins einzelne gehende Erwiderung dringend notwendig ist.

Die Kritik hinsichtlich des Bestehens eines Fehlers von 4% in unserer Arbeit, den Herr Lohnstein entdeckt zu haben glaubt, lässt sich sofort und in wenigen Worten beantworten. Die Grundlage für diese Annahme eines Fehlers findet sich in der Tatsache, dass in Nr. 5, wo der Durchmesser des Mundstücks auf keine Weise benutzt wurde, derselbe zu „annähernd 5·63 mm" angegeben wurde, damit der Leser eine Vorstellung von der Tropffläche gewinnen konnte, denn damals sahen wir nicht voraus, dass wir jemals den wirklichen Mundstückdurchmesser zu den Berechnungen bei unserer Methode würden benutzen können. In Nr. VIII erschien es indessen wünschenswert, nachdem unter anderem auch das gleiche Mundstück auf dieselbe Weise wie in Nr. V wieder verwendet worden war, auch den wirklichen Durchmesser zu unsern weitern Berechnungen zu benutzen. Daher erfolgte dann die Messung mit aller erreichbaren Genauigkeit, und das Resultat wurde zu 5·50 mm angegeben[2]).

[1]) Nr. VIII, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1060 (1911). Dies war die erste in der Zeitschr. f. physik. Chemie nicht abgedruckte Arbeit der Reihe.

[2]) Zur annähernden Messung des Mundstückdurchmessers in Nr. V, wie auch in Nr. II, VI und VII, wo er ebenfalls niemals zu den Berechnungen Verwendung fand, wurde das Mundstück umgekehrt, und ein Mikrometer darüber gehalten, dessen Schraube man so lange drehte, bis die Öffnung dem Auge mit dem Durchmesser des Mundstücks übereinzustimmen schien. Es liess sich hier nicht gut eine andere Methode verwenden, ohne zuerst das Mundstückrohr aus dem Apparat zu nehmen oder die scharfen Ränder des Mundstücks zu beschädigen. In Nr. VIII,

Anstatt den (in Nr. V angegebenen) Mundstückdurchmesser in Nr. VIII zu ändern, um eine Übereinstimmung mit dem Tateschen Gesetz herbeizuführen, wie uns dies Herr Lohnstein vorwirft, haben wir, wie man dann sehen wird, das Mundstück dort gerade so benutzt, wie jedes neue Mundstück benutzt worden wäre, und die Tropfengewichte und auch seinen Durchmesser tatsächlich bestimmt. Daher haben wir keineswegs Resultate aus Nr. V oder aus irgend einer andern Abhandlung in Nr. VIII übernommen.

Die wirklichen Unterschiede zwischen den Ergebnissen von Nr. V und VIII lassen sich am besten aus dem folgenden Vergleich der in beiden Fällen erhaltenen Tropfengewichte des Benzols ersehen (denn die tatsächlichen Tropfengewichte sind die einzigen vergleichbaren Dinge). Aus den Werten in Nr. V für 18 und 60·3° finden wir durch Interpolation, dass bei 27·8° $w = 29{\cdot}60$ mg. In Nr. VIII findet andererseits ein anderer Beobachter mit demselben Mundstück (nach genauer Messung als 5·50 angegeben und in der Fussnote als dasjenige von Nr. V erwähnt, siehe Seite 1064) in einem andern Apparat, mit einer andern Benzolprobe bei 27·8° direkt $w = 29{\cdot}53$ mg. Der Vergleich zweier weiterer Flüssigkeiten findet sich unten in Tabelle 3.

Wie man aus dem Obigen ersieht, besteht der einzige Fehler darin, dass Herr Lohnstein eine Zahl benutzt, die als nur angenähert richtig bezeichnet wurde, und sich dann darüber beklagt, dass sie nur annähernd richtig ist.

Vor der ins einzelne gehenden Beantwortung der vielen andern Einwände Herrn Lohnsteins wird es notwendig sein, zunächst eine kurze Zusammenfassung der bisher im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten über das Gewicht eines fallenden Tropfens zu geben, denn nur ein Teil davon ist in der Zeitschr. f. physik. Chemie erschienen, und einige Kenntnis derselben wird erforderlich sein, um die völlige Grundlosigkeit der Einwände Herrn Lohnsteins richtig einzusehen. Diese Methode der Erwiderung wird uns gestatten, die erhobenen Einwände durch die Angabe der Tatsachen zu beantworten, und sie hat den weitern Vorteil, die kurze Darstellung der Resultate der geleisteten

wo zu weitern Berechnungen der genaue Durchmesser nötig war, wurden die Mundstücke immer herausgenommen und mit Hilfe einer Teilmaschine gemessen.

Alle Mundstücke, die bei den frühern Arbeiten benutzt worden waren, wurden zu dieser Zeit von neuem auf die gleiche Weite genau gemessen. Dabei stellte sich heraus, dass die auf die andere Weise erhaltenen Durchmesser durchweg um ungefähr 0·1 mm zu gross waren, da indessen dieser Wert niemals bei den Berechnungen benutzt worden war, berührt das natürlich nicht die erhaltenen und veröffentlichten Resultate.

umfangreichen Arbeit auf solche Weise zu erlauben, dass wenigstens in der Zukunft keine andern Einwände infolge Missverstehens der Arbeit oder eines ihrer Teile erhoben werden können.

Die in dieser ziemlich ausgedehnten Abhandlungsreihe wiedergegebenen Arbeiten wurden 1902 begonnen (obgleich vor 1908[1]) keine Veröffentlichung erfolgte) mit der Absicht, auf empirischem Wege ausfindig zu machen, welche Beziehung zwischen dem Gewicht eines fallenden Flüssigkeitstropfens und der Oberflächenspannung besteht. Der erste verwendete Apparat (und der zweite, der nur eine Vervollkommnung des ersten war) mass mit der grössten erreichbaren Genauigkeit direkt das Volumen eines einzelnen Flüssigkeitstropfens. Die jetzige Gestalt dagegen[2]) misst unmittelbar das Gewicht jeder gewünschten Anzahl von Tropfen (und daher durch Berechnung dasjenige eines einzigen), so befreit von jeder Wirkung der Verdampfung, dass auf 0·05 % übereinstimmende Ergebnisse mit einer Flüssigkeit nur wenige Grade unter ihrem Siedepunkt erhalten worden sind. Die Anordnung dieser Form des Apparats ist derart, dass mittels einer an der obern Platte angebrachten Libelle die Tropffläche des Mundstücks in jedem Versuch immer wieder in die gleiche Horizontallage gebracht werden kann. Die Temperatur der tropfenden Flüssigkeit kann auf jeden Punkt (unter 90°) festgelegt und mit Genauigkeit gemessen werden, und die Bildungsgeschwindigkeit des Tropfens an dem Mundstück ist vollkommen nach Wunsch regelbar, so dass die geringe Bildungsgeschwindigkeit, die zur Gewinnung in sich übereinstimmender und befriedigender Resultate notwendig ist, immer leicht erzielt werden kann.

Die Eichung eines Mundstücks: Die Ramsay und Shieldssche Gleichung für Benzol.

Die Gesetze von Tate[3]) führen, wenn man sie verbindet, zu dem Ausdruck:

$$w = K_1(2\pi r)\gamma, \qquad (1)$$

wo γ die Oberflächenspannung in Dynen pro cm, w das Gewicht des fallenden Tropfens in Milligrammen, beide bei derselben Temperatur, K_1 eine Konstante, r der Radius des Tropfenmundstücks in Millimetern und $\pi = 3{\cdot}1416$ ist); denn seine Gesetze sagen aus: a) dass das Ge-

[1]) Morgan u. Stevenson, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 151 (1908) und Morgan u. Higgins, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 170 (1908).

[2]) Morgan, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 339 (1911).

[3]) Phil. Mag. [5] **27**, 176 (1864).

wicht eines fallenden Tropfens proportional dem Durchmesser des Mundstücks, und b) dass das Gewicht des Tropfens proportional dem Flüssigkeitsgewicht ist, das durch die Kapillarwirkung in ein Rohr vom gleichen innern Durchmesser wie der Durchmesser des benutzten Mundstücks gehoben werden würde.

Wenn wir dasselbe Mundstück in allen Fällen benutzen, lässt sich dieser Ausdruck (1) in:

$$\gamma = Kw \tag{2}$$

vereinfachen, wo K eine neue Konstante ist.

In den ersten beiden Abhandlungen dieser Reihe wurde dieser vereinfachte Ausdruck der Tateschen Gesetze an zwei ähnlichen Mundstücken in der Gestalt von:

$$K = \frac{\text{Oberflächenspannung der Flüssigkeit bei } t^0}{\text{Gewicht des fallenden Tropfens bei } t^0} \tag{3}$$

geprüft, und K erwies sich als konstant und identisch innerhalb der Fehlergrenzen der Tropfengewichte und der benutzten Oberflächenspannungswerte für fünf Flüssigkeiten bei je zwei Temperaturen, trotz der Tatsache, dass die Flüssigkeiten sehr verschiedene Oberflächenspannungen besassen, und in der vorläufigen Reihe wurde dieselbe Beziehung, natürlich weniger genau durch acht andere Flüssigkeiten, deren Oberflächenspannungen zwischen 16·8 Dynen (Äther) und 70·6 Dynen (Wasser) lagen, angedeutet.

Mit der jetzigen genauern Form des Apparats haben wir nicht das Gesetz in der Gestalt (3) geprüft und die wie oben durch Verwendung der Oberflächenspannungs- und Tropfengewichtsresultate bei der gleichen Temperatur für die verschiedenen Flüssigkeiten an einem Mundstück erhaltenen K-Werte ermittelt und dann verglichen, sondern wir haben die folgende allgemeine Prüfungsmethode als befriedigender angenommen. Wir finden zuerst K für das betreffende Mundstück für irgend eine als Standard angenommene Flüssigkeit in (3), und dann berechnen wir mit diesem Normalwert von K und dem beobachteten Tropfengewicht die Oberflächenspannung γ der Flüssigkeit. Unsere jetzige Art der Prüfung der Gültigkeit des Tateschen Gesetzes an einem beliebigen Mundstück gestaltet sich somit zu einer Berechnung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit aus der normalen Konstante K des Mundstücks und dem beobachteten Tropfengewicht, unter der Annahme, dass das in (2) zum Aus-

druck gelangende Gesetz richtig ist, und dann aus einem Vergleich dieser Resultate mit denjenigen aus der kapillaren Steighöhenmethode, um ihre Richtigkeit zu prüfen.

Die zur Eichung des Mundstücks verwendete Flüssigkeit ist hier Benzol, welches verschiedene Vorzüge besitzt, darunter hauptsächlich den, dass es von vier der besten Beobachter auf diesem Gebiet nach der kapillaren Steighöhenmethode untersucht worden ist.

Da soviel von der Genauigkeit der Bestimmung des Werts dieses Faktors K, und folglich von dem zu seiner Auffindung benutzten Oberflächenspannungswerte abhängt, so werden wir natürlich den Mittelwert von γ aller Beobachter verwenden, und ferner werden wir den Wert von K bei einer Anzahl von Temperaturen ermitteln. Der auf diese Weise gefundene Mittelwert von K sollte dann nur wenig von dem wahren Wert abweichen.

Die schliesslich befolgte Eichmethode (die auch diese Beschreibung hinsichtlich der Genauigkeit vollkommen erfüllt) hängt ab von der Genauigkeit[1]), mit der die experimentellen Resultate, sowohl von γ als von w bei verschiedenen Temperaturen, durch die Anwendung der Ramsay und Shieldsschen Form der empirischen Gleichung, nämlich in der Gestalt:

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k_\gamma(t_c - t_0 - 6) \quad \text{und} \quad w\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = k_w(t_c - t_0 - 6)^{2}),$$

dargestellt werden können.

Substituieren wir hier 78 für M und 288·5° für t_c, die kritische Temperatur des Benzols, wie sie von Young gefunden worden ist, und benutzen wir $k_\gamma = 2{\cdot}1012$ für die Ergebnisse von Ramsay und Shields, $k_\gamma = 2{\cdot}1211$ für diejenigen von Ramsay und Aston, $k_\gamma = 2{\cdot}1260$ ür diejenigen von Walden und $k_\gamma = 2{\cdot}1108$ für diejenigen von Renard und Guye, oder $k_w = 2{\cdot}5762$ für die Tropfengewichte nach Morgan und Stevenson, $k_w = 2{\cdot}5702$ für diejenigen nach Morgan und Higgins, $k_w = 2{\cdot}325$ für diejenigen nach Morgan und Thomssen, $k_w = 2{\cdot}3855$ für diejenigen von Morgan und Daghlian und $k_w = 2{\cdot}3346$ für diejenigen von Morgan und Schwartz, so finden wir, während die Gestalt der Gleichung sonst in allen Hinsichten identisch ist, dass die beobachteten und berechneten Werte von γ oder w auf das engste übereinstimmen, mit andern Worten,

[1]) Morgan, Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 129 (1911).

[2]) Wo γ (oder w) und d die Oberflächenspannung (oder das Tropfengewicht) und die Dichte bei der Beobachtungstemperatur t_0 sind; M ist das Molekulargewicht in Gasform, t_c die kritische Temperatur, und k_γ und k_w sind Konstanten.

dass dies in der Tat eine äusserst befriedigende empirische Interpolationsformel für die Änderung sowohl der Oberflächenspannung als des Tropfengewichts von Benzol mit der Temperatur darstellt. Der k_γ- (oder k_w-) Wert ist hier in jedem Falle das Mittel aus denjenigen, die in die empirische Gleichung eingesetzt werden müssen, um mit den bekannten M-, d-, t_0- und γ- (oder w-) Werten bei jeder Beobachtungstemperatur t_0 $t_c = 288{\cdot}5^0$ zu geben.

Da es unser Gebrauch dieser Form der Gleichung ist, gegen den Herr Lohnstein so lebhaft Einspruch erhebt, geben wir in der folgenden Tabelle (die alle unsere Messungen sowohl von γ als von w, welche bei mehr als einer Temperatur ausgeführt worden sind, enthält) die beobachteten Werte von γ und w, zusammen mit den aus den obigen Gleichungen berechneten. Die Tabellen sind hier in einer andern und vielleicht übersichtlichern Form angegeben als an irgend einem andern Orte, und im Hinblick auf die darin dargestellten Resultate sollte jeder weitere Kommentar zu der von Herrn Lohnstein geübten Kritik überflüssig erscheinen.

Tabelle 1, **Benzol.**

Oberflächenspannungen.

Resultate von Ramsay und Shields in $\gamma\left(\frac{78}{d}\right)^{2/3} = 2{\cdot}1012\,(288{\cdot}5^0 - t_0 - 6)$.

t_0	$2{\cdot}1012(288{\cdot}5 - t - 6)$	$\gamma\left(\frac{78}{d}\right)^{2/3}$ beob.	$\gamma = \frac{2{\cdot}1012\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)}{(78/d)^{2/3}}$	γ beob.
80°	425·5	425·1	20·30	20·28
90	404·5	404·5	19·16	19·16
100	383·5	384·0	17·99	18·02
110	362·5	362·9	16·84	16·86
120	341·5	341·6	15·70	15·71
130	320·4	320·3	14·58	14·57
140	299·4	299·0	13·47	13·45
150	278·4	278·1	12·38	12·36
160	257·4	256·9	11·31	11·29
170	236·4	235·2	10·25	10·20
180	215·4	213·8	9·22	9·15
190	193·2	193·4	8·20	8·16
200	173·4	172·4	7·21	7·17
210	152·3	151·9	6·22	6·20
220	131·3	131·0	5·26	5·25
230	110·3	110·1	4·33	4·32
240	89·3	89·0	3·42	3·41
250	68·3	68·7	2·54	2·56

Resultate von Ramsay und Aston in $\gamma\left(\frac{78}{d}\right)^{2/3} = 2{\cdot}1211\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)$.

t_0	$2{\cdot}1211(288{\cdot}5 - t_0 - 6)$	$\gamma\left(\frac{78}{d}\right)^{2/3}$ beob.	$\gamma = \frac{2{\cdot}1211\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)}{(78/d)^{2/3}}$	γ beob.
11·2°	575·5	575·6 [1])	29·10	29·21
46·0	501·6	502·3	24·66	24·71
78·0	433·8	433·1	20·73	20·70

Resultate von Walden in $\gamma\left(\frac{78}{d}\right)^{2/3} = 2{\cdot}126\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)$.

t_0	$2{\cdot}126\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)$	$\gamma\left(\frac{78}{d}\right)^{2/3}$ beob.	$\gamma = \frac{2{\cdot}126\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)}{(78/d)^{2/3}}$	γ beob.
18·1°	562·1	562·5	28·27	28·28
38·3	519·2	519·4	25·69	25·68
41·0	513·4	513·0	25·35	25·35

Resultate von Renard und Guye in $\gamma\left(\frac{78}{d}\right)^{2/3} = 2{\cdot}1108\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)$.

t_0	$2{\cdot}1108(288{\cdot}5 - t_0 - 6)$	$\gamma\left(\frac{78}{d}\right)^{2/3}$ beob.	$\gamma = \frac{2{\cdot}1108\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)}{(78/d)^{2/3}}$	γ beob.
11·4°	572·2	569·3	28·96	28·80 [2])
31·2	530·4	535·4	26·42	26·67
55·1	480·0	481·7	23·45	23·52
68·5	451·7	449·8	21·80	21·72
78·3	431·0	431·2	20·60	20·64

Tabelle 2.

Tropfengewichte.

Resultate von Morgan und Stevenson in $w\left(\frac{78}{d}\right)^{2/3} = 2{\cdot}5762\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)$.

t_0	$w = \frac{2{\cdot}5762\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)}{(78/d)^{2/3}}$	w beob.
22·8	33·52	33·55
73·2	25·90	25·90

Resultate von Morgan und Higgins in $w\left(\frac{78}{d}\right)^{2/3} = 2{\cdot}5702\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)$.

t_0	$w = \frac{2{\cdot}5702\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)}{(78/d)^{2/3}}$	w beob.
11·4	35·26	35·24
30·2	32·32	32·35
53·2	28·83	28·87
68·5	26·55	26·53

[1]) Dies sollte 577·6 sein. Das Obige ist ein Rechenfehler dieser Verfasser und erklärt die grössere Verschiedenheit der γ-Werte, denn K wurde aus dem angegebenen 575·6 ermittelt.

[2]) Diese Werte zeigen, wenn sie gegen die Temperatur aufgetragen werden,

Resultate von Morgan und Thomssen in $w\left(\frac{78}{d}\right)^{2/3} = 2{\cdot}325\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)$.

t_0	$w = \frac{2{\cdot}325\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)}{(78/d)^{2/3}}$	w beob.
18	30·96	30·96
60·3	25·11	25·10

Resultate von Morgan und Daghlian in $w\left(\frac{78}{d}\right)^{2/3} = 2{\cdot}3855\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)$.

t_0	$w = \frac{2{\cdot}3855\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)}{(78/d)^{2/3}}$	w beob.
36·2	29·15	29·14
59·5	25·87	25·87

Resultate von Morgan und Schwartz in $w\left(\frac{78}{d}\right)^{2/3} = 2{\cdot}3346\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)$.

t_0	$w = \frac{2{\cdot}3346\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)}{(78/d)^{2/3}}$	w beob.
10·0	32·24	32·26
40·7	27·92	27·92

Aus diesen Tabellen wird klar, dass das relative Resultat eines jeden Beobachters für Benzol (d. h. entweder für die Oberflächenspannung oder für das Tropfengewicht aus einem beliebigen Mundstück innerhalb der hier benutzten Grenzen) immer, bei jeder Temperatur dargestellt werden kann durch einen einzigen und konstanten Faktor, nämlich den mittlern Wert von k_γ (oder k_w), der notwendig ist, um mit seinen γ- (oder w-) Werten und den bekannten Werten von M und d bei allen seinen Beobachtungstemperaturen t_0 in dieser empirischen Form der Gleichung dem t_c den Wert 288·5 zu erteilen. Denn da bei jeder ähnlichen Temperatur alle Glieder in den beiden Gleichungen, die verglichen werden sollen, identisch sein müssen, mit Ausnahme der γ- und k-Werte, müssen z. B. die Resultate für γ bei zwei Beobachtern bei jeder ähnlichen Temperatur sich ebenso zueinander verhalten, wie die beiden gefundenen k-Werte. Oder der mittlere Wert von γ aller Beobachter für Benzol, der bei jeder Temperatur durch die Gleichung:

$$\gamma\left(\frac{78}{d}\right)^{2/3} = 2{\cdot}115\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)$$

gegeben ist, wird sich bei jeder ähnlichen Temperatur zu dem von einem einzelnen Beobachter gefundenen verhalten, wie dieses mittlere k_γ aus den Zahlen der obigen vier Beobachter (2·115) zu der aus seinen Resultaten ermittelten Konstante.

deutlich eine lineare Beziehung, aber die Punkte weichen von der Mittellinie ebenso ab, wie sie es hier tun, wegen der Veränderlichkeit des Beobachtungsfehlers.

In gleicher Weise müssen natürlich die Benzoltropfengewichte, wie sie sich an den verschiedenen Mundstücken ergeben, bei jeder ähnlichen Temperatur sich zueinander verhalten wie die einzelnen k_w-Werte, denn aus den Tabellen wird ersichtlich sein, dass alles, was oben für die Oberflächenspannung gesagt wurde (ausgenommen über ein mittleres Resultat), auch für das Tropfengewicht gelten muss.

Indem wir die Gleichung für das Tropfengewicht des Benzols an einem Mundstück, wie sie durch die obige Tabelle bewiesen worden ist, nämlich:

$$w\left(\frac{78}{d}\right)^{2/3} = k_w(288{\cdot}5 - t_0 - 6),$$

(wo der Wert von k_w nur von dem benutzten Mundstück abhängt und, wie oben beschrieben, gefunden wird, d. h. dadurch, dass t_c in der Gleichung der Wert 288·5 erteilt wird) in die obige mittlere Gleichung für die Oberflächenspannung des Benzols dividieren, finden wir (da bei allen ähnlichen Temperaturen alle Glieder, ausgenommen γ, w 2·115 und k_w identisch sein werden, dass für Benzol bei jeder ähnlichen Temperatur:

$$\frac{\gamma}{w} = \frac{2{\cdot}115}{k_w},$$

oder:

$$\gamma = \left(\frac{2{\cdot}115}{k_w}\right)w, \tag{4}$$

wo $\frac{2{\cdot}115}{k_w}$ gleich dem K in Gleichung (3) und gleich der Mundstückskonstante ist, mit deren Hilfe in (2), falls dieses Gesetz richtig ist, es möglich sein wird, Oberflächenspannungswerte jeder beliebigen Flüssigkeit aus dem Tropfengewicht zu berechnen, welche Werte mit den aus der kapillaren Steighöhe ermittelten übereinstimmen werden.

Man wird demnach einsehen, dass diese Methode der Mundstückseichung mittels Benzols unter Verwendung der Ramsay und Shieldsschen Gleichung, wogegen sich Herr Lohnstein so heftig wendet, nicht nur über jeden Einwand erhaben ist, sondern auch die genaueste und allgemeinst mögliche darstellt[1]). Und da dies der einzige Gebrauch ist, den wir von dieser Gleichung gemacht haben,

[1]) Diese Methode führt natürlich zu einem Ergebnis, das mit demjenigen identisch ist, welches man durchschnittlich finden würde, wenn man die Oberflächenspannung bei jeder Temperatur durch das Tropfengewicht bei jeder ähnlichen Temperatur dividierte.

indem wir das Tropfengewicht und die Oberflächenspannung verbanden, wird man Herrn Lohnsteins Kritik als grundlos erkennen.

Da ferner Gleichung (4) keine Kenntnis des wirklichen Mundstückdurchmessers erfordert (auch nicht die Kenntnis von irgend etwas anderem als den Tropfengewichten und Oberflächenspannungen des Benzols, wie man sie aus ihren k-Werten ermittelt), und da Gleichung (2), die ebenfalls keine Kenntnis hiervon erfordert, die einzige Form des Tateschen Gesetzes war, die wir in unserer Arbeit benutzt haben, ausgenommen in Nr. VIII, wovon unten die Rede sein wird, so wird man erkennen, dass der auf der Messung des Mundstückdurchmessers beruhende, in Herrn Lohnsteins Einbildung existierende Fehler von 4% in unserer Arbeit, mit letzterer in absolut gar keinem Zusammenhang steht.

Unter der Verwendung der Konstanten K, wie sie sich aus (4) ergibt, für jedes beuutzte Mundstück, bestand unsere Arbeit seit 1910 darin, dass wir Gleichung (2) auf eine grosse Anzahl von Flüssigkeiten anwendeten, um die Werte der Oberflächenspannungen aus den Tropfengewichten zu berechnen. Es ist die ausgezeichnete Übereinstimmung, die man beobachtet, wenn man die Werte mit denjenigen nach der kapillaren Steighöhenmethode vergleicht, welche unserem Beweis der Richtigkeit des Tateschen Gesetzes in der Gestalt $\gamma = Kw$ für die in Rede stehenden Mundstücke und Flüssigkeiten zugrunde liegt.

Die Prüfung des Tateschen Gesetzes in der Gestalt $\gamma = Kw$.

Da Herr Lohnsein den vollkommen falschen Eindruck gewonnen zu haben scheint, dass unsere Resultate für diejenigen Flüssigkeiten, die in mehrern Abhandlungen untersucht worden sind, nicht einmal untereinander übereinstimmen, geben wir unten in der Tabelle 3 eine Zusammenfassung der Resultate für Chinolin, Pyridin und Äther, mit andern Worten, wir geben dort eine Darstellung der ganzen über

Tabelle 3.

Oberflächenspannung in Dynen bei 27·8° aus $\gamma = Kw$.

Beobachter	für Benzol k_w	$K = \frac{2{\cdot}115}{k_w}$	γ		
			Chinolin	Pyridin	Äther
Morgan und *Stevenson*, I	2·576	0·8215	42·87	35·24	—
„ „ *Higgins*, II	2·570	0·8210	42·61	35·22	—
„ „ *Thomssen*, V	2·325	0·9096	42·69	35·43	15·32
„ „ *Daghlian*, VI	2·386	0·8865	42·67	35·36	—
„ „ *Schwartz*, VII	2·336	0·9052	—	35·32	—
„ „ *Mc Affee*, IX	2·350	0·8998	42·71	—	—

Beobachter	k_w	k_w ber.[1])	$K = \frac{2{\cdot}115}{k_w}$	γ Chinolin	γ Pyridin	γ Äther
Morgan und *Cann*, VIII	1·908	(1·905)	1·1084	42·66	35·26	15·31
„ „ „ „	1·985	(1·985)	1·0654	—	—	—
„ „ „ „	2·103	(2·104)	1·0052	42·72	35·33	15·32
„ „ „ „	2·243	(2·243)	0·9429	—	—	—
„ „ „ „	2·321	(2·323)	0·9108	42·73	35·30	15·32
„ „ „ „	2·322[2])	(2·323)	0·9112	42·75	35·32	15·32
„ „ „ „	2·400	(2·403)	0·8812	42·77	35·31	—
			Mittel	42·73	35·30	15·32
Werte von γ aus der kapillaren Steighöhe				42·41[3])	35·15[4])	15·40[5])

diese Flüssigkeiten von uns ausgeführten Arbeiten in Tabellenform. Die ersten beiden Abhandlungen beziehen sich hier auf die erste Form des Apparats, bei der das Volumen eines einzigen Tropfens bestimmt wurde, während Nr. III und IV der Beschreibung der neuen Form des Apparats und der Methode gewidmet waren und keine neuen Resultate enthielten.

Alle Resultate von Morgan und Cann, Nr. VIII, in der obigen Tabelle wurden direkt bei 27·8° bestimmt, während alle andern, mit Ausnahme desjenigen von Morgan und Thomssen für Äther und desjenigen von Morgan und Daghlian für Chinolin[6]), aus den bei zwei oder mehr andern Temperaturen beobachteten Werten interpoliert wurden, nachdem sich herausgestellt hat, dass die Beziehung zwischen

[1]) Dieser berechnete Wert von k_w wird im nächsten Abschnitt erörtert werden.

[2]) Auch von Morgan und Thomssen (V) benutztes Mundstück; der etwas niedrigere Wert (0·15 %) kommt von der neuen Horizontalstellung in einem andern Apparat. Man wird hier die Übereinstimmung bei Äther bemerken, obgleich der Pyridinwert in V offenbar zu hoch ist. Das mag von der Gegenwart von Verunreinigungen bei diesen ersten Arbeiten mit dem neuen Apparat herrühren.

[3]) Wert aus der Gleichung $\gamma_t = 45{\cdot}508 - 0{\cdot}1113t$ aus den Resultaten von Renard und Guye. Interpolation aus den Ramsay und Shieldsschen Werten ergibt 43·62, während die Bolle und Guyeschen 41·15 geben.

[4]) Wert aus $\gamma_t = 38{\cdot}931 - 0{\cdot}136t$ aus den Resultaten von Dutoit und Friedrich. Die Ramsay und Shieldsschen Werte führen zu 36·84, während die Renard und Guyeschen 34·61 geben; das Mittel beträgt 35·73.

[5]) Aus Waldens Gleichung $\gamma_t = 18{\cdot}50(1 - 0{\cdot}00603t)$ nach den Ergebnissen von Ramsay und Shields.

[6]) Da diese beiden Werte für unsere Folgerungen nicht sehr wesentlich sind, wird es hier nicht nötig sein, die Methoden zu erörtern, die benutzt worden sind, um sie bei dieser Temperatur aus dem einen von jedem veröffentlichten Resultat zu ermitteln. Die Angabe wird genügen, dass der eine mit Hilfe eines andern, nicht veröffentlichten Resultats gefunden wurde, während die Berechnung des andern nach einer inzwischen gründlich geprüften Methode erfolgte.

Oberflächenspannung (oder Tropfengewicht) und der Temperatur in allen Fällen linear ist.

Aus der Tabelle wird ersichtlich sein, dass Herrn Lohnsteins Kritik bezüglich des Fehlens von Übereinstimmung unter den Ergebnissen der verschiedenen Abhandlungen kaum gerechtfertigt ist.

Hinsichtlich der Übereinstimmung unserer berechneten Werte mit denjenigen aus der kapillaren Steighöhe muss zugegeben werden, dass das Resultat für Äther ausgezeichnet ist, während diejenigen für Pyridin und Chinolin, obgleich sie keine so nahe Übereinstimmung zeigen, als befriedigend erachtet werden müssen, im Hinblick auf die schwankenden Werte, die für diese Flüssigkeiten von verschiedenen Beobachtern nach der Methode der kapillaren Steighöhe gefunden worden sind.

Wir können daher aus dieser Tabelle schliessen, dass das durch Gleichung (2) ausgedrückte Gesetz, nämlich $\gamma = Kw$, richtig ist, soweit diese Mundstücke und diese Flüssigkeiten in Betracht kommen, und dass sich mit seiner Hilfe Oberflächenspannungswerte aus dem Tropfengewicht berechnen lassen, welche zum allermindesten ebenso befriedigend sind wie diejenigen aus der kapillaren Steighöhe.

Eine bessere Vorstellung von dem von uns erbrachten Beweis für die Richtigkeit des Gesetzes $\gamma = Kw$ für jedes beliebige Mundstück gewinnt man aus der folgenden Statistik des Vergleichs unserer berechneten γ-Werte mit denjenigen von Beobachtern nach der Steighöhenmethode. In den bisher veröffentlichten Abhandlungen[1]), abgesehen von der Arbeit über Blutserum und die Wirkung der Immunisierung bei Syphilis, haben wir etwa 131 reine Flüssigkeiten und 59 wässerige Lösungen untersucht, und 100 von den reinen Flüssigkeiten und 8 von den Lösungen sind auch durch andere Beobachter nach der kapillaren Steighöhenmethode untersucht worden. Bei den **100** reinen nach beiden Methoden, dem Tropfengewichts- und dem Steighöhenverfahren, untersuchten Flüssigkeiten finden wir in **69** Fällen, dass der von uns aus $\gamma = Kw$ berechnete γ-Wert innerhalb weniger Zehntel eines Prozents mit dem von einem wohlbekannten Beobachter nach der Steighöhenmethode angegebenen übereinstimmt, während für alle 8 Lösungen die Übereinstimmung ebenfalls zufriedenstellend ist.

Es ist hier von besonderer Bedeutung, dass viele von den 31 Flüssig-

[1]) Diese Zusammenfassung umfasst die Ergebnisse der acht im Jahre 1913 veröffentlichten Abhandlungen. Die hier benutzten Mundstücke hatten alle eine Grösse, die zwischen 4·50 und 5·50 mm lag oder auch etwas darüber hinausging, und die Konstante K wurde natürlich für jedes bestimmt.

keiten, für die die Übereinstimmung nicht so gut ist, gerade solche sind, die sich schwer gewinnen oder in reinem Zustand erhalten lassen. Diesem Umstand haben wir in unserer ganzen Arbeit viel Beachtung geschenkt, und jede Flüssigkeit ist für die Untersuchung besonders gereinigt und in vielen Fällen unmittelbar vor jeder Einzelbeobachtung der Reinigung unterzogen worden. Ferner sind hier in 16 Fällen die Ergebnisse der Steighöhenbeobachter ausnahmslos höher als die unserigen, und in allen, einen Vergleich gestattenden Fällen sind sie auch höher als diejenigen anderer Beobachter, die dieselbe Methode verwendeten. Aus obigen Gründen kann der Vergleich der Resultate in diesen 31 Fällen kaum als endgültig betrachtet werden.

Es ist hier besonders zu beachten, dass in keinem von den 31 weniger befriedigenden Fällen ein ersichtlicher Grund vorliegt, weshalb die von uns erhaltenen Resultate für γ nicht ebenso zufriedenstellend sein sollten wie diejenigen für die 69 andern. Es kann dies nicht von irgend einer abweichenden Eigenschaft der Flüssigkeit herrühren, denn unter den 69 sind weitere Extreme jeder physikalischen Eigenschaft zu beobachten als unter den 31. Wie man später sehen wird, existiert eine Klasse von Flüssigkeiten, von der hier abgesehen werden muss, denn sie liefert keine befriedigenden Resultate mit den von uns benutzten Mundstücken — dies ist die Flüssigkeitsklasse (wovon nur wenige existieren), die eine sehr geringe Oberflächenspannung, begleitet von einer hohen Dichte, besitzt —, aber diese Klasse ist hier fortgelassen oder vielmehr spätern Untersuchungen vorbehalten worden.

Zum Schluss müssen wir hier, in Hinsicht auf die ausgezeichnete Übereinstimmung unter 69 von den 100 vergleichbaren Flüssigkeiten (und allen 8 vergleichbaren Lösungen), insbesondere wenn wir die mildernden Umstände bezüglich der 31 andern berücksichtigen, wo die Übereinstimmung nicht so gut ist, obzwar oft nicht schlechter als bei zwei verschiedenen Beobachtern, die sich der Steighöhenmethode bedienen, folgern, dass die Form des Tateschen Gesetzes $\gamma = Kw$ für die benutzten Mundstücke ein wahres und strenges Gesetz ist.

Die Prüfung der Gesetze $\dfrac{\text{Tropfengewicht}}{\text{Mundstückdurchmesser}} = \text{Konst.}$ **und**

$$w = K_1(2\pi r)\gamma.$$

In Nr. VIII haben wir, zur Prüfung des Gesetzes von Tate, welches aussagt, dass das Gewicht eines Tropfens proportional ist dem Durchmesser des Mundstücks, von dem er abfällt, das an

jedem von den benutzten Mundstücken beobachtete Gewicht des Tropfens jeder Flüssigkeit bei 27·8° durch den gemessenen Durchmesser des Mundstücks dividiert. Auf diese Weise erhalten wir das Tropfengewicht der Flüssigkeit in Milligrammen pro Millimeter Mundstückdurchmesser, unabhängig von dem wirklichen Durchmesser. Die so gewonnenen Resultate finden sich unten in der Tabelle 4, und die fettgedruckten Zahlen sind diejenigen, welche durch ihre Konstanz anzeigen, dass das Gesetz von der Proportionalität zwischen Tropfengewicht und Mundstückdurchmesser gilt. Der Fehler beträgt hier wahrscheinlich nicht mehr als 0·01 mm bei der Messung des durchschnittlichen Durchmessers der Mundstücke und weniger als 0·1 % des Tropfengewichts. Alle diese Zahlen sind natürlich experimentelle Verhältnisse, und es kommt keinerlei Verdunklung durch Theorie oder Berechnung in Frage.

Tabelle 4[1]).

	Werte des Verhältnisses $\frac{\text{Tropfengewicht in mg}}{\text{Mundstückdurchmesser in mm}}$.				
Durchmesser	Benzol	Chinolin	Pyridin	Äther	Tetrachlorkohlenstoff
3·05	5·703	9·201	7·442	3·227	5·087
3·93	5·487	8·797	7·207	3·126	5·004
4·00	5·484	8·791	7·203	3·124	5·000
4·51	**5·381**	**8·534**	**7·044**	**3·063**	**4·975**
4·70	5·371	—	—	—	5·006
4·98	5·372	8·530	7·056	3·061	5·033
5·31	5·372	—	—	—	5·086
5·50	5·369	8·530	7·048	3·059	5·144
5·50[2])	5·370	8·531	7·049	3·059	—
5·69	5·366	8·531	7·043	3·076	5·194
5·85	5·359	8·494	7·042	3·078	5·248
6·20	5·369	8·497	—	—	5·263
6·55	5·397	8·504	7·045	3·154	5·293
6·84	5·432	8·496	7·047	3·178	5·354
7·39	5·510	8·547	7·084	3·249	—
7·86	5·576	8·605	7·135	3·320	—

Die Oberflächenspannung der hier benutzten Flüssigkeiten erstreckt sich von 15·3 bis 42·7 Dynen aber unveröffentlichte Ergebnisse an Wasser (71 Dynen) an dem 4·51-Mundstück, und mehrere andere zeigten

[1]) Die hier benutzten Tropfengewichte waren es, die zur Berechnung der γ-Werte aus $\gamma = Kw$ im zweiten Teil der Tabelle 3 dienten. Die Mundstücke waren diejenigen von 4·51 bis einschliesslich 5·69.

[2]) Auch von Morgan und Thomssen in V benutztes und daselbst so bezeichnetes Mundstück.

eine Konstanz des Verhältnisses auch in weitern Grenzen als den andern und gaben aus dem Gesetz $\gamma = Kw$ einen γ-Wert, der vollkommen mit dem von Volkmann aus der Steighöhe ermittelten übereinstimmte. Man sieht demnach, dass vom Standpunkte der Grösse der Oberflächenspannung aus die Probe sehr scharf ist.

Die sorgfältige Beobachtung des Tropfens während seiner Bildung mittels einer Linse zeigt einen ausgesprochenen Unterschied der Gestalt an den Mundstücken, die nicht zu einem konstanten Verhältnis führen, verglichen mit der Gestalt an denjenigen, an denen dies der Fall ist, und sie zeigt eine auffallende Ähnlichkeit der Gestalt unabhängig vom Mundstück und der Flüssigkeit in allen den Fällen, in denen sich der konstante Wert des Verhältnisses $\frac{\text{Tropfengewicht}}{\text{Mundstückdurchmesser}}$ ergibt. An denjenigen Mundstücken, an denen konstante Verhältnisse gefunden werden, zeigen die Tropfen bei ihrer Bildung, welches immer die Flüssigkeit sein mag, ausnahmslos ein identisches Profil, das von sackförmiger Gestalt ist und wenigstens in einem Teil seiner Länge parallele Seiten besitzt. Wenn das Mundstück für irgendeine Flüssigkeit keine Konstanz des Verhältnisses zeigt, und das Mundstück kleiner ist als diejenigen, für die dies zutrifft, kann selbst das unbewaffnete Auge immer eine Ausbauchung des Tropfens an seinem untersten Ende erkennen, und die untern Ränder erstrecken sich dann über diejenigen Linien hinaus, die durch eine Verlängerung der Wände des Mundstückrohrs hervorgebracht werden würden. Wenn andererseits das Verhältnis keine Konstanz zeigt, weil das Mundstück für die betreffende Flüssigkeit zu gross ist, bildet sich der Tropfen immer im Mittelpunkt der Mundstückoberfläche, und die Seiten fallen nach den Rändern zu ab. Und in beiden Fällen ist das Verhältnis grösser als dasjenige, das für gewisse dazwischenliegende Mundstücke sich als konstant erweist.

Die Gültigkeitsgrenzen des Gesetzes $\frac{\text{Tropfengewicht}}{\text{Mundstückdurchmesser}} = \text{Konst.}$ für jede Flüssigkeit hängen somit von den Mundstückdurchmessern ab, an denen der Tropfen, wie oben beschrieben, in „normaler“ und sackförmiger Gestalt hängen kann. Wenn einerseits der untere Teil des Tropfens sich ausbaucht, oder wenn letzterer sich andererseits im Zentrum der Oberfläche bildet, und die Seiten nicht parallel sind, sondern rasch nach den Rändern zu abfallen, zeigt das Gesetz keine Gültigkeit, und es ist überraschend, wie genau das Verhalten eines Mundstücks

hinsichtlich des Aufweisens eines konstanten Verhältnisses auf diese einfache Weise vorausgesehen werden kann.

Aus den obigen Resultaten geht demnach deutlich hervor, dass innerhalb gewisser Grenzen der Mundstückdurchmesser das Gesetz:

$$\frac{\text{Tropfengewicht}}{\text{Mundstückdurchmesser}} = \text{Konst.}$$

für eine beliebige Flüssigkeit unter gewissen Bedingungen ein wahres Gesetz ist. Und weiterhin sehen wir, dass die Gültigkeit durch die Gestalt des Tropfens selbst bedingt ist.

Es ist hier ganz klar, dass die Gültigkeitsgrenzen des Gesetzes, d. h. die Grenzen der Mundstückdurchmesser, an denen die verschiedenen Flüssigkeiten „normale" Tropfen bilden, nicht für alle Flüssigkeiten die gleichen sind. Die weitesten Grenzen beobachtet man bei Wasser mit seiner hohen Oberflächenspannung und mittlern Dichte — die engsten für Tetrachlorkohlenstoff mit seiner niedrigen Oberflächenspannung und gleichzeitigen hohen Dichte. Dieser Stoff liefert nur einen Minimalwert an Stelle der mehrern konstanten Werte, die bei den andern Flüssigkeiten zu beobachten sind. Der Faktor, der die Grenzen der „normalen" Tropfenform bedingt, ist, wie man sich denken wird, das Volumen des an dem Mundstück gebildeten Flüssigkeitstropfens.

Drücken wir die obigen Resultate auf diese Weise aus, so sehen wir, dass im allgemeinen die Mundstücke von 4·51 bis 5·50 mm und etwas grössere, aber kleinere als 5·69 mm, sich befriedigend zur Berechnung der Oberflächenspannung jeder Flüssigkeit benutzen lassen, welche am 4·51 mm-Mundstück kein kleineres Tropfenvolumen gibt als annähernd 0·0196 ccm oder kein grösseres als Wasser, über das wahrscheinlich keine Flüssigkeit hinausgehen wird. Bei dem 5·50 mm-Mundstück sollte der Wert nicht kleiner sein als 0·0239 ccm und nicht grösser als 0·0796 oder etwas mehr. Denn dies sind die beobachteten Volumina für Äther und Wasser, die beiden äussersten Fällen, die zu in sich übereinstimmenden und befriedigenden Resultaten an allen Mundstücken zwischen 4·51 und 5·50 mm, und im Falle des Wassers auch an viel grössern, führen.

Wie man bei Beobachtung des Tropfenprofils voraussagen würde, welches nur hier von „normaler" Gestalt war, gibt Tetrachlorkohlenstoff einen Minimalwert, der der Konstanz des Verhältnisses in andern Fällen entspricht, an dem 4·51-Mundstück. Durch das Gesetz $\gamma = Kw$ an diesem Mundstück, wobei wir K aus den Benzolwerten k_w und 2·115 ermitteln, erhalten wir bei 27·8° einen Oberflächenspannungswert von

24·87 Dynen, im Vergleich zu **24·90** Dynen nach der Waldenschen Gleichung $\gamma_t = 28{\cdot}17\,(1 - 0{\cdot}000418\,t)$ aus den Ergebnissen von Ramsay und Shields. Das Tropfenvolumen des Tetrachlorkohlenstoffs beträgt hier, da $d = 1{\cdot}575$ ist, nur 0·0143 ccm, so dass, wie man sehen wird, das oben an dem 4·51-Mundstück für Äther gefundene Minimalvolumen erniedrigt wird. Dieses 4·51-Mundstück würde daher für alle Flüssigkeiten anwendbar sein, die ein Tropfenvolumen, mindestens gleich diesem (0·0143 ccm) und nicht grösser als dasjenige von Wasser geben, so dass es fast allgemein brauchbar sein würde, wenn man es mit dem Gesetz $\gamma = Kw$ verwendet. Obgleich Flüssigkeiten existieren, die an diesem Mundstück ein kleineres Tropfenvolumen geben würden als Tetrachlorkohlenstoff und daher an solchen Mundstücken, wie wir sie im allgemeinen benutzt haben, nicht gemessen werden könnten, so darf man doch nicht vergessen, dass sie von allen bekannten Flüssigkeiten nur einen verschwindenden Bruchteil ausmachen würden. Sie sind indessen vorhanden und liegen nicht nur ausserhalb der jetzigen Grenzen unserer Methode, sondern sie würden auch bei Verwendung der kapillaren Steighöhenmethode wegen der kleinen zu messenden Ansteighöhe grosse Schwierigkeiten bereiten.

Obgleich solche Flüssigkeiten existieren, ist nicht zu befürchten, dass man für eine von ihnen nach unserer Methode falsche Resultate erhalten könnte, ohne dies zu merken, denn sobald man den ersten Tropfen herausgedrückt hätte, würde eine Prüfung, ohne jede Berechnung, zeigen, dass er nicht die erforderliche „normale" Gestalt besässe, und dass man sich somit nicht innerhalb der Grenze der Methode befände. Denn ohne die „normale" Form an einem Mundstück würde das Verhältnis $\frac{\text{Tropfengewicht}}{\text{Mundstückdurchmesser}}$ nicht bei dem gleichen Wert wie mit einer normalen, konstant sein, und infolgedessen würde das Gesetz $\gamma = Kw$, wenn man es anwendete, nicht das richtige Resultat ergeben.

Herr Lohnstein wendet sich gegen unsern Gebrauch des Wortes „normal" in diesem Zusammenhang, da er eine solche Form bei der theoretischen Betrachtung des Gegenstands als abnorm erachtet hat. Obgleich sie von Herrn Lohnsteins Gesichtspunkt aus nur eine Übergangsform zwischen zwei andern möglichen Formen sein mag, muss daran erinnert werden, dass, wie in unsern experimentellen Arbeiten gezeigt worden ist, die „normale" Tropfenform der notwendige Vorläufer der „normalen" Konstanz des Verhältnisses

$\frac{\text{Tropfengewicht}}{\text{Mundstückdurchmesser}}$ ist, welches seinerseits die Vorbedingung für die Erzielung eines „normalen" Resultats im empirischen Gesetz $\gamma = Kw$ bedeutet. Aus diesen Gründen muss unser Gebrauch dieses Ausdrucks als berechtigt anerkannt werden.

Obzwar wir in unserer ganzen Arbeit, mit Ausnahme von Nr. VIII, den K-Wert des Mundstücks aus dem beobachteten k_w und dem Tropfengewicht von Benzol ermittelt haben, ohne jeden Gebrauch und in Wirklichkeit ohne jede Kenntnis des tatsächlichen Mundstückdurchmessers — die Resultate an dem einen Mundstück werden mit denjenigen an einem andern sehr ähnlichen, wie oben, mit Hilfe der beiden für Benzol gefundenen k_w-Werte verglichen — ist es von Interesse, festzustellen, auf welche Weise der Wert von k_w von dem wirklichen Durchmesser des Mundstücks abhängt. Diese Beziehung ergab sich für die in VIII benutzten Mundstücke, die für Benzol die „normale" Tropfenform zeigen (nämlich diejenigen zwischen 4·51 und 6·20 mm), zu $k_w = 0{\cdot}4224 \,.\, 2r$. Die Gültigkeit dieses Gesetzes bis zu dem 5·69-Mundstück zeigt Tabelle 3, wo das Gesetz in der zweiten Spalte des zweiten Teiles unter der Überschrift k_w ber. zum Ausdruck kommt, und ein Vergleich mit dem direkt beobachteten und in der ersten Spalte angegebenen Wert angestellt werden kann. Obgleich die berechneten Werte für die Mundstücke von 5·69 bis 6·20 mm nicht angegeben sind, ist die Gültigkeit für sie nicht weniger befriedigend als für die andern.

Schliesslich wurde die empirische Beziehung zwischen der Oberflächenspannung, dem Tropfengewicht und dem Mundstückdurchmesser untersucht, mit dem Ergebnis, dass sich aus dem Mittelwert für γ, der aus $\gamma \left(\frac{78}{d}\right)^{2/3} = 2{\cdot}115\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)$ für Benzol gefunden wird, die Gleichung $\gamma = \frac{w}{(0{\cdot}0635\,.\,2\pi r)}$ ergab. Wie gut diese für Mundstücke erfüllt ist, welche mit den verschiedenen Flüssigkeiten die „normale" Tropfenform geben, ist aus Tabelle 5 zu ersehen. Die angegebenen Resultate sind mit denjenigen nach der andern Methode in Tabelle 3 vergleichbar.

Die letzten beiden Abschnitte enthalten eine sehr kurze Zusammenfassung der Ergebnisse, die die Gültigkeit der obigen, Tropfengewicht und Oberflächenspannung einer Flüssigkeit innerhalb der Grenzen der „normalen" Tropfenform zusammenfassenden Gesetze zeigen. Es wird am Schlusse dieser beiden Abschnitte notwendig sein, Herrn Lohnsteins Auffassung richtig zu stellen, wonach wir dächten, wir hätten

Tabelle 5.

Oberflächenspannungen bei 27·8° aus $\gamma = \frac{w}{(0{\cdot}0635 \,.\, 2\pi r)}$.

Mundstückdurchmesser	Benzol	Chinolin	Pyridin	Äther	Tetrachlorkohlenstoff
4·51	26·97	42·67	35·34	15·35	24·89[2])
4·70	26·93	—	—	—	—
4·98	26·93	42·66	35·37	15·33	—
5·31	26·93	—	—	—	—
5·50	26·90	42·66	35·32	15·33	—
5·50[1])	26·90	42·66	35·32	15·33	—
5·69	26·89	42·66	35·32	—	—
Mittel	26·92	42·66	35·33	15·33	24·89

das allgemeine Gesetz von Tate als richtig erwiesen. Alles, was wir getan haben, und wir haben nie etwas anderes beansprucht, besteht in dem Beweis, dass Gesetze in der Gestalt derjenigen von Tate, dort wo man die „normale" Form beobachtet und daher auch ein konstanter Wert des Verhältnisses $\frac{\text{Tropfengewicht}}{\text{Mundstückdurchmesser}}$ erhalten wird, experimentell gültig sind, derart, dass es möglich ist, aus dem Gewicht eines fallenden Tropfens genau die wirkliche Oberflächenspannung der Flüssigkeit zu berechnen.

Natürlich hat dann Herr Lohnstein recht, wenn er sagt, wir hätten die Richtigkeit des Tateschen Gesetzes in seiner „alten" Form nicht bewiesen — in Wirklichkeit haben wir in unserer ganzen Arbeit gerade das zu betonen versucht —, denn alles, was wir getan haben, war, die Grenzen der Gültigkeit dieses Gesetzes und die Abhängigkeit dieser Grenzen vom Auftreten einer „normalen" Tropfenform zu zeigen.

Die Prüfung von Herrn Lohnsteins Gesetz: $w = 2\pi r \frac{\gamma}{981{\cdot}1} f$.

Das von Herrn Lohnstein vorgeschlagene Gesetz verwirft, wie man sehen wird, die Konstanz des Verhältnisses von Tropfengewicht und Oberflächenspannung einer Flüssigkeit und setzt an Stelle der Konstante des von uns betrachteten ähnlichen Gesetzes, den variablen Faktor f. Ohne dieses Gesetz oder seine Ableitung zu erörtern, wollen wir zu-

[1]) Auch von Morgan und Thomssen in Nr. V benutztes Mundstück.

[2]) Dieser Wert ist mit der aus der Steighöhe ermittelten Zahl 24·90 zu vergleichen.

sehen, wie es erfüllt ist, wenn wir es auf unsere experimentellen Ergebnisse, wie sie in VIII angegeben sind, anwenden. In der Tabelle unten sind die Werte von f solche, die Herr Lohnstein selbst für die betreffenden Mundstücke und Flüssigkeiten angibt.

Tabelle 6.

Anwendung von Herrn Lohnsteins Gesetz.

Durchmesser	Benzol		Chinolin		Pyridin		Äther		Tetrachlorkohlenstoff	
	f	γ	f	γ	f	γ	f	γ	f	γ
3·05	0·64	27·77	0·65	44·20	0·65	35·76	0·64	15·74	0·63	25·22
3·93	0·64	26·77	0·64	42·92	0·64	35·16	0·62	15·74	0·60	26·04
4·00	0·63	27·07	0·64	42·90	0·64	35·14	0·62	15·74	0·60	26·02
4·51	0·63	26·68	0·63	42·30	0·63	34·96	0·60	15·94	0·62	25·06
4·70	0·62	27·08	—	—	—	—	—	—	0·63	24·82
4·98	0·61	27·50	0·63	42·28	0·63	34·98	0·61	15·67	0·62	25·36
5·31	0·60	27·97	—	—	—	—	—	—	0·63	25·21
5·50	0·60	27·95	0·62	42·97	0·61	36·08	0·63	15·17	0·64	25·04
5·69	0·60	27·95	0·61	43·67	0·60	36·65	0·62	15·49	0·65	24·96
5·85	0·60	27·89	0·60	44·21	0·60	36·66	0·62	15·50	0·65	24·83
6·20	0·61	27·49	0·60	44·22	—		—	—	0·68	24·17
6·55	0·63	26·75	0·60	44·26	0·61	36·07	0·65	15·15	0·69	23·96
6·84	0·62	27·36	0·61	43·49	0·62	35·49	0·66	15·04	0·69	24·23
7·39	0·63	27·33	0·63	42·33	0·62	35·68	0·69	14·70	—	—
7·86	0·64	27·21	0·62	43·55	0·62	35·94	0·69	15·02	—	—

Es lässt sich kaum behaupten, dass die Ergebnisse der Anwendung hier befriedigend seien, obgleich die Wirkung eines zu grossen oder zu kleinen Mundstücks wenigstens qualitativ richtig angedeutet wird.

Das von uns empirisch gefundene Gesetz kann natürlich in dem theoretischen Gesetz von Lohnstein enthalten sein, denn wenn wir den Ausdruck f als konstant betrachten, finden wir die Resultate, die wir oben haben; aber ebenso ist es auch in dem Tateschen Gesetz enthalten, und da letzteres die ältere Beziehung ist, scheint es vielleicht logischer, unser empirisches Gesetz als einen Teil des letztern zu betrachten.

Die Prüfung einer neuen Definition des normalen Molekulargewichts im flüssigem Zustand.

Die Resultate der empirischen Gleichung von Ramsay und Shields, wenn sie als Kriterium des Molekulargewichts auf Flüssigkeiten im allgemeinen angewendet wird, sind sehr unbefriedigend, zum Teil wenigstens wegen des durch ihre Methode der Auffindung von k_γ (siehe Morgan

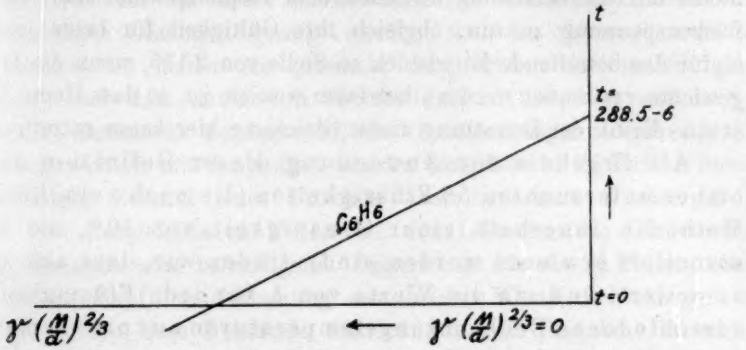
Nr. IV dieser Reihe) eingeführten Fehlers. Dieser Mangel ist seit einiger Zeit bekannt. Als Ergebnis unserer Arbeit haben wir eine abgeänderte Verwendung dieser Gleichung gefunden, die sehr befriedigende Resultate zu liefern scheint. Substituieren wir in der Ramsay und Shieldsschen Form der Gleichung mit den Daten für γ und d der Flüssigkeit bei t_0 ihren Wert von M als Gas, und benutzen wir für k_γ in allen Fällen den Wert 2·115, der sich oben für Benzol ergeben hatte, so finden wir bei der Auflösung nach dem Glied t_0 einen Wert, welcher bei allen Beobachtungstemperaturen t_0 konstant ist. Für alle geprüften nicht-associierten Flüssigkeiten hat sich dies als sehr befriedigend erwiesen, wie unten gezeigt werden wird.

In vielen Fällen hat der so berechnete t_0-Wert Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten kritischen Temperatur gezeigt, aber in andern Fällen trifft dies nicht zu. Im letztern Falle haben wir diesen Wert die fiktive kritische Temperatur genannt, denn aus diesem Gebrauch einer allgemeinen Gleichung ergibt sich, dass er diejenige Temperatur bedeutet, 6°, unterhalb deren der Wert der Funktion $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ Null wird.

Graphisch ist die Bedeutung dieser Definition das Folgende: Wenn wir in einem Koordinatensystem, dessen Ordinaten Temperaturen, und dessen Abszissen Werte der Funktion $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ sind, wobei der Nullpunkt der (Celsius-) Temperatur im Schnittpunkt beider rechts liegt, und man nach oben rechnet, und der Nullpunkt von $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ rechts liegt, und man auswärts nach links rechnet, die mittlern Ergebnisse für Benzol auftragen, wie sie sich für verschiedene Temperaturen aus $\gamma\left(\frac{78}{d}\right)^{2/3} = 2{\cdot}115\,(288{\cdot}5 - t_0 - 6)$ ergeben, erhalten wir eine gerade Linie mit der Neigung $\frac{\Delta\left(\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}\right)}{\Delta T}$, die die Temperaturachse bei 288·5 — 6° schneidet, bei welchem Punkte $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = 0$ ist. Die Genauigkeit dieser Linie hat sich in Tabelle 1 gezeigt.

Die Anwendung unserer Gleichung mit diesem Wert von k_γ (2·115) und den Daten für eine neue Flüssigkeit und das Auflösen nach t_c ist dann einfach gleichbedeutend mit der Ermittlung des Punktes $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ für jene Flüssigkeit aus den Daten bei irgend einer Temperatur auf

der graphischen Darstellung der Benzolresultate und dem Ausziehen einer Linie durch diesen Punkt parallel zur Benzollinie, und der Feststellung der Temperatur $t_c{}^0 - 6^0$, bei welcher die Linie die Temperaturachse schneidet, d. h. $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ den Wert Null annimmt. Die Wiederholung dieses Verfahrens mit Resultaten bei andern Tempera-



turen, d. h. mit neuen Punkten, die sich auf andere t_c-Werte beziehen, und das Auffinden des gleichen Wertes für t_c, wird dann bedeuten, dass die Normalneigung der Linie $\frac{\Delta}{\Delta T}\left(\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}\right)$ in Wirklichkeit auch die richtige Neigung für diese Flüssigkeit ist. Der Fehler der berechneten t_c-Werte wird hier natürlich von der gleichen Grössenordnung sein, wie derjenige des Versuchs, und er wird nicht stark multipliziert, wie bei den Beobachtungen nach der Ramsay und Shieldsschen Methode. Ist die Neigung der Linie für Benzol nicht die gleiche wie diejenige der Linie für die neue Flüssigkeit, so werden die Werte von t_c nicht bei allen Beobachtungstemperaturen die gleichen sein, sondern mit diesen wachsen oder fallen.

Unsere Definition lautet demnach folgendermassen: Eine Flüssigkeit ist normal und nicht-associiert, wenn die Substitution der für sie ermittelten Daten mit ihrem Gasmolekulargewicht in der Gleichung $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = 2{\cdot}115\,(t_c - t_0 - 6)$ zu berechneten Werten von t_c führt, die von der Beobachtungstemperatur unabhängig sind.

Dass die γ-Werte aus der Tropfenmethode hier im allgemeinen zu etwas bessern Resultaten führen als die Steighöhenwerte, führen wir auf den Umstand zurück, dass bei der erstern Methode der von der

Temperatur herrührende Fehler gering ist, da die Zahl der gewogenen Tropfen bei den höhern Temperaturen vermehrt werden kann, während bei der letztern Methode die Steighöhe um so kleiner und der prozentische Fehler bei deren Messung um so grösser wird, je höher die Temperatur ist.

Dieser Gebrauch der Ramsay und Shieldsschen Gleichung hat nichts mit der Beziehung zwischen dem Tropfengewicht und der Oberflächenspannung zu tun, obgleich ihre Gültigkeit für beide (mit dem k_w für das betreffende Mundstück an Stelle von 2·115, wenn die Tropfengewichte verwendet werden), bewiesen worden ist, so dass Herrn Lohnsteins Kritik der Benutzung dieser Gleichung hier kaum zutreffen kann.

Als Ergebnis der Anwendung dieser Definition auf die bisher untersuchten 56 Flüssigkeiten (die nach verschiedenen Methoden innerhalb einer Genauigkeit von 10% als nichtassociiert erwiesen worden sind), finden wir, dass alle nichtassociiert sind, da die Werte von t_c für jede Flüssigkeit von verschiedenen Beobachtungstemperaturen aus nie um mehr als einige Zehntel eines Prozents differieren.

Der Inhalt dieser Abhandlung lässt sich kurz folgendermassen zusammenfassen.

1. Es ist gezeigt worden, dass der von Herrn Lohnstein in unserer Arbeit angenommene Fehler von 4% nicht vorhanden ist, denn der in Nr. V annähernd angegebene Wert des Mundstückdurchmessers, der der Annahme zugrunde lag, wurde in keiner Weise zu den Berechnungen benutzt, wohingegen dasselbe Mundstück in Nr. VIII wieder auf die gleiche Weise mit praktisch identischem Ergebnis verwendet wurde. Ferner wurde in VIII, wo auch der Durchmesser zum ersten Male Verwendung fand, der Mundstückdurchmesser vor Anstellung der Berechnung genau gemessen.

2. Es wurden die genauen Grenzen festgestellt, zwischen denen die Gesetze: Oberflächenspannung = Konst. × Tropfengewicht, und $\frac{\text{Tropfengewicht}}{\text{Mundstückdurchmesser}} = \text{Konst.}$ gelten, und ausserdem wurde gezeigt, dass die Gültigkeit dieser Gesetze durch vorhergehende Beobachtung der Tropfenform mit Gewissheit vorausgesagt werden kann. Wenn der Tropfen „normal", d. h. sackähnlich geformt ist, mit parallelen Seiten wenigstens in einem Teil seiner Erstreckung, so erweisen sich die beiden Gesetze wie auch $\gamma = \frac{w}{0{\cdot}0635\,.\,2\pi r}$ als gültig.

3. In Erwiderung auf Herrn Lohnsteins Einwand gegen unsere

Verwendung der Ramsay und Shieldsschen Gleichung wird an der Hand von Tabellen gezeigt, dass sie für Benzol (das einzige Mal, dass wir uns ihrer bei der Berechnung der Oberflächenspannung aus dem Tropfengewicht bedienen), eine sehr genaue empirische Interpolationsformel für die Änderung der Oberflächenspannung des Benzols mit der Temperatur abgibt.

4. Es ist für die bisher untersuchten 131 reinen Flüssigkeiten und 59 wässerigen Lösungen gezeigt worden, dass die obigen Gesetze für Mundstücke, an denen die „normale" Tropfenform auftritt, Gültigkeit besitzen, und dass unter den 100 Flüssigkeiten, die nach beiden Methoden untersucht worden sind, die Oberflächenspannungen aus den Tropfengewichten mit denjenigen aus der Steighöhe in 69 Fällen innerhalb einiger Zehntel eines Prozents übereinstimmen. Ferner ist in allen acht vergleichbaren Fällen bei den Lösungen die Übereinstimmung ebenfalls sehr befriedigend. Dagegen ist für die 31 Flüssigkeiten, bei denen die Übereinstimmung der beiden Werte nicht so gut ist, gezeigt worden, dass Umstände vorliegen, die die Annahme berechtigt erscheinen lassen, dass der Vergleich noch nicht als endgültig betrachtet werden kann.

5. Es ist gezeigt worden, dass die neue Definition des normalen Molekulargewichts im flüssigen Zustand — wonach nämlich eine Flüssigkeit normal ist, wenn die Substitution seines Gasmolekulargewichts mit den Daten für γ und d bei t_0 in

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = 2{\cdot}115\,(t_c - t_0 - 6)$$

zu einem berechneten Wert von t_c führt, der von der Beobachtungstemperatur unabhängig ist — für die 56 Flüssigkeiten gilt, auf die sie bisher angewendet worden ist, und die allgemein als nicht-associiert betrachtet werden. Die Gültigkeit ist hier so zufriedenstellend, dass die von verschiedenen Beobachtungstemperaturen aus berechneten Werte für jede Flüssigkeit nicht mehr als einige Zehntel eines Prozents differieren.

6. Es ist gezeigt worden, dass im allgemeinen weder das Gesetz von Tate, noch das von Herrn Lohnstein angegebene, gilt, und dass das strenge empirische Gesetz, welches wir gefunden haben (und für welches wir die zu seiner Gültigkeit erforderlichen Vorbedingungen angeben) als der strenge Teil des einen oder des andern betrachtet werden kann — obgleich wir vorgezogen haben, es als einen Teil des ältern Gesetzes von Tate und nicht als denjenigen Teil des Lohn-

steinschen Gesetzes, der mit dem Tateschen identisch ist, zu betrachten.

7. Es ist in dieser Abhandlung betont worden, wie es schon in unsern ganzen Arbeiten hervorgehoben worden war, dass wir nicht die Richtigkeit des allgemeinen Gesetzes von Tate bewiesen haben, sondern dass wir nur für die Zwecke der Berechnung der Oberflächenspannung denjenigen Teil des Gesetzes, der richtig ist, und diejenigen Bedingungen, die in jedem Falle zur Voraussage der Gültigkeit erforderlich sind, gefunden haben.

New York City, Laboratory of Physical Chemistry, Columbia University.
Dezember 1913.

Einfluss von Temperatur und Lösungsmittel auf das Molekulargewicht gelöster Stoffe.

Von

Ernst Beckmann und **Maria Maxim**.

(Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 12. 8. 14.)

Gelegentlich der Diskussion über das auffallend niedrige Molekulargewicht, welches Selen in Jodlösungen zeigt, ist darauf hingewiesen[1]) worden, dass auch bei andern Nichtelektrolyten in Lösung öfter kleinere Molekulargewichte erhalten werden, als die Dampfdichtebestimmungen erwarten lassen. So gab z. B. Aluminiumchlorid bei 35° in Äther das Molekül $AlCl_3$, dagegen bei der Dampfdichtebestimmung bis 432·7° noch das Molekül Al_2Cl_6[1]).

Zur Orientierung, in welchem Masse die Association von Nichtelektrolyten durch die Wärme einerseits, durch das Lösungsmittel anderseits beeinflusst wird, ist Phenol, welches zur Bildung von Doppelmolekülen neigt, in zwei möglichst gleichartigen indifferenten Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen ebullioskopisch, bzw. kryoskopisch untersucht worden.

Als erstes geeignetes Lösungsmittel diente Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, welcher unter 760 bis 367 mm Druck bei + 76 bis + 54·2° siedet und bei — 23° erstarrt. Er gestattet mithin die Beherrschung eines grössern Temperaturbereichs und lässt wegen seiner relativ hohen Konstanten (49·5° ebullioskopisch bei 760 mm und 298° kryoskopisch) Versuche bis zu grossen Verdünnungen zu.

Als ein zweites ähnliches Lösungsmittel wurde gefrierendes Bromoform (Schmelzpunkt + 8°; $K = 141°$) gewählt.

Versuche.

Bestimmung der ebullioskopischen Konstanten ohne gelöste Substanz aus Änderungen von Temperatur und Druck nach der Formel[2]):

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **80**, 221—234 (1913); **84**, 97—112 (1913).

[2]) E. Beckmann u. O. Liesche, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 347 (1914).

$$K = \frac{M}{100} \cdot p \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)$$

für Tetrachlorkohlenstoff.

Nr.	t	p	dt	dp	K
I	75·5	743·4	1·600	37·3	49·1
II	66·5	559·0	1·308	25·1	44·9
III	54·2	367·0	1·320	17·7	42·2

I. Phenol in Tetrachlorkohlenstoff.

1. Ebullioskopisch.

Serie	t	p	K	g C_6H_5OH in 100 g CCl_4	dt	M	Ass.-Grad $= \frac{M}{94}$
I	75·4	741·1	49·1	0·498	0·212	115·3 (110·0)	1·22 (1·16)
				0·956	0·390	120·3 (114·8)	1·28 (1·22)
				1·456	0·583	122·5 (116·9)	1·30 (1·24)
				2·049	0·786	128·0 (122·1)	1·36 (1·30)
II	66·3	557·4	44·9	0·674	0·268	113·0	1·20
				1·418	0·541	117·6	1·25
				2·078	0·752	124·0	1·32
				2·804	0·953	132·0	1·40
III	54·1	363·5	42·2	0·599	0·222	113·8	1·21
				1·672	0·577	122·3	1·30
				2·661	0·827	135·7	1·44
				3·738	1·050	150·2	1·58

Nach vorstehenden Versuchen ist der Associationsgrad in einem Temperaturintervall von 21·4° ($t = 75·5$ bis $54·1°$) nicht nachweisbar veränderlich und beträgt bei 2 %iger Lösung 1·34—1·31. Wohl aber wird eine Zunahme bei ansteigender Konzentration erkennbar.

In welchem Masse durch Mitverflüchtigung von Phenol die Molekulargewichte erhöht werden, ergibt sich aus der Formel:

$$m = \frac{100 K \cdot g}{\Delta \cdot G}(1 - \alpha)\ ^{1}).$$

Für das Verhältnis:

$$\frac{\text{Phenol im Dampf}}{\text{Phenol in der Lösung}} = \alpha$$

ergaben drei besondere Versuche:

g Phenol in 100 g CCl_4	α
0·47	0·0457
1·06	0·0489
1·96	0·0449
Mittel	0·0463
$(1 - \alpha) =$	0·954

[1]) E. Beckmann u. O. Liesche, Zeitschr. f. physik. Chemie 86, 348 (1914).

Für die Bestimmungen Serie I sind die korrigierten, d. h. mit $(1 - \alpha)$ multiplizierten Werte unter M und $\frac{M}{94}$ eingeklammert. Trotz der Korrektur bleibt hier die Association im wesentlichen bestehen.

2. Kryoskopisch.

(Mol. Gefrierpunktserniedrigung $K = 298$.)

g Phenol in 100 g CCl_4	Depr.	ber. M.-G. des Phenol M	Ass.-Grad $\frac{M}{94}$
0·019	0·063	89·8	0·95
0·037	0·097	115·2	1·22
0·044	0·107	121·4	1·29
0·065	0·154	126·0	1·34
0·099	0·234	126·0	1·34
0·105	0·247	126·8	1·35
0·189	0·411	137·3	1·46
0·220	0·451	145·2	1·54
0·329	0·597	164·2	1·74
0·427	0·706	180·3	1·92
0·472	0·731	191·9	2·04
0·701	0·989	211·3	2·25
0·866	1·139	226·5	2·34
0·950	1·233	229·6	2·44
0·990	1·240	237·9	2·53
1·342	1·509	262·0	2·80
1·400	1·580	264·1	2·81
1·695	1·791	282·0	2·99
2·061	2·028	302·8	3·22
2·13	2·088	303·6	3·30
2·31	2·199	313·2	3·33

II. Phenol in Bromoform (kryoskopisch).

(Mol. Gefrierpunktserniedrigung $K = 141$.)

g Phenol in 100 g $CHBr_3$	Depr.	ber. M.-G. des Phenols M	Ass.-Grad $\frac{M}{94}$
0·296	0·430	97·0	1·03
0·564	1·761	104·5	1·11
0·793	1·014	110·2	1·17
1·071	1·283	117·7	1·25
1·277	1·471	122·4	1·30
1·566	1·694	130·3	1·39
1·896	1·940	137·8	1·46
2·28	2·191	146·9	1·56
2·58	2·374	153·1	1·63
2·94	2·577	160·9	1·71
2·97	2·605	162·7	1·73
3·61	2·897	177·5	1·88
4·33	3·248	190·1	2·02

Wie vorstehende Tabellen zeigen, wird in gefrierendem CCl_4 und $CHBr_3$ bei genügender Verdünnung das Molekül des Phenols praktisch normal gefunden, mit der Zunahme der Konzentration erhält man aber bald höhere Werte, die bei etwa 2 % in $CHBr_3$ den anderthalbfachen Normalwert erreichen, bei CCl_4 etwa den dreifachen.

G. Bruni[1]) hat kryoskopische Bestimmungen von Phenol in Äthylenbromid (Schmelzpunkt $+10°$) ausgeführt und findet bei Konzentration von 0·252 bis 4·176 % das Molekulargewicht 95·9 bis 135·7, also geringere Association wie in dem bei fast gleicher Temperatur ($+8°$) erstarrenden Bromoform. Für 2 % berechnet sich der Associationsgrad zu 1·22.

Wie man daraus ersieht, können Lösungsmittel trotz naher chemischer Verwandtschaft den Associationsgrad in verschiedenem Masse beeinflussen.

Vergleicht man die in Tetrachlorkohlenstoff ebullioskopisch erhaltenen Ergebnisse mit den kryoskopisch gewonnenen, so ergibt sich aus vorstehenden Tabellen z. B. folgendes:

Ebullioskopisch, $t = +76°$.		Kryoskopisch, $t = -23°$.	
% Phenol	Ass.-Grad $\frac{M}{94}$	% Phenol	Ass.-Grad $\frac{M}{94}$
0·498	1·22	0·472	2·04
2·049	1·36	2·061	3·22

Beim Abfall der Temperatur um ca. 100° tritt eine deutliche Association in Erscheinung. Dass dieselbe wesentlich durch Ausfrieren von festen Lösungen veranlasst sei, ist nicht anzunehmen, da beim Übergang zu grösserer Verdünnung die kryoskopischen Werte normal werden.

Berechnung der Gehalte nach Volumprozenten.

Bereits im Anfang seiner Untersuchungen[2]) hat E. Beckmann darauf hingewiesen, dass für die Veränderung der Molekularwerte mit der Konzentration auch die Berechnungsart von Belang ist. Später sind auch von Abegg[3]) die Verhältnisse ausführlicher studiert worden. Bei Berechnung der Prozentgehalte auf 100 Gramm Lösungsmittel (Raoult) wachsen die Werte mit der Konzentration meist rascher als bei Berechnung auf 100 Kubikzentimeter Lösung (Arrhenius). Im vorliegenden Fall ist dieser Einfluss nur gering, und das Ansteigen des

[1]) Tables Annuelles, T. I, 286 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 464 (1890).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 209 (1894).

Associationsgrades bleibt auch bei letzterer Rechnung im wesentlichen bestehen. Zum Beweis mögen von den ausgeführten Versuchen einige Associationsgrade unter Zugrundelegung von Volumprozenten umgerechnet werden.

Kommen auf 100 g Lösungsmittel y Gramm Phenol, so ist, bei dem spezifischen Gewicht s der Lösung, deren Volumen $\frac{100 + y}{s}$; 100 ccm der Lösung enthalten daher $\frac{100 . y . s}{100 + y}$ g Phenol.

g Phenol auf 100 g Lösungsmittel	M	Assoc.-Grad	Spez. Gew. beim Sp. oder Smp.	g Phenol in 100 ccm Lösung	M	Assoc.-Grad
I. Phenol in Tetrachlorkohlenstoff, ebullioskopisch. Siedepunkt + 76°.						
K für 100 g = 49·1 (741 mm)				K für 100 ccm = 33·0		
0·000	—	—	1·488	—	—	—
0·498	115·3	1·22	1·485	0·736	115·0	1·22
0·956	120·3	1·28	1·482	1·403	118·7	1·26
2·049	128·0	1·36	1·478	2·97	125·0	1·33
II. Phenol in Tetrachlorkohlenstoff, kryoskopisch. Schmelzpunkt — 23°.						
K für 100 g = 298				K für 100 ccm = 177·9		
0·000	—	—	1·675	—	—	—
0·105	126·8	1·35	1·674	0·176	126·8	1·35
0·472	191·9	2·04	1·672	0·785	191·0	2·03
0·990	237·9	2·53	1·668	1·635	234·5	2·50
2·31	313·2	3·33	1·654	3·73	301·8	3·21
III. Phenol in Bromoform, kryoskopisch. Schmelzpunkt + 8°.						
K für 100 g = 141				K für 100 ccm = 48·6		
0·000	—	—	2·900	—	—	—
0·296	97·0	1·03	2·879	0·849	96·0	1·02
1·071	117·7	1·25	2·847	3·016	114·2	1·21
2·58	153·1	1·63	2·783	6·99	143·1	1·52
4·33	190·1	2·02	2·720	11·28	168·8	1·80

Zusammenfassung.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht folgendes hervor:

1. Der Associationsgrad des Phenols in Tetrachlorkohlenstoff ist nicht sehr empfindlich gegen mässige Herabsetzung der Siedetemperatur (75·4 bis 54·1).

2. Beim Übergang vom Siedepunkt des Tetrachlorkohlenstoffs + 76° zum Gefrierpunkt — 23° findet ein Ansteigen des Associationsgrades bis über das Doppelte statt.

3. In gefrierendem Bromoform vom Schmelzpunkt 8° wurden dazwischenliegende Associationswerte erhalten.

4. Sowohl bei Tetrachlorkohlenstoff als auch bei Bromoform liess sich trotz der niedrigen Temperatur die Association vollständig durch Verdünnen beseitigen.

5. Der Einfluss einer Verdünnung mit Lösungsmittel war wirksamer als eine Temperatursteigerung um ca. 100°, obwohl die verwendeten Lösungsmittel zu den relativ indifferenten gehören.

6. Die betrachteten Associationswerte behalten ihre Bedeutung, auch wenn man den möglichen Einfluss einer teilweisen Verflüchtigung des Phenols mit dem Lösungsmittel, bzw. die verschiedenen Möglichkeiten der Gehaltsberechnung in Betracht zieht.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie,
den 10. August 1914.

Über die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs.

Von

H. Freundlich und E. Hase.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 10. 14.)

In einer frühern Untersuchung hatten Freundlich und Schucht[1]) die Erscheinung beobachtet, dass, wenn man ein *HgS*-Sol mit Neufuchsin fällt, die Flocken mit der Zeit gröber werden und dabei den Farbstoff an die Lösung zurückgeben. Dieser Adsorptionsrückgang hatte recht auffallende Eigenschaften: er verlief in ausgesprochenem Masse autokatalytisch und zeigte einen beträchtlichen Temperaturkoeffizienten. Die nachfolgende Arbeit hatte zum Ziel, die z. T. nur vorläufigen Versuche von Freundlich und Schucht in grösserem Massstabe auszuführen, die Abhängigkeit des Vorgangs von einer Reihe anderer Umstände, vor allem der Konzentration des fällenden Elektrolyten, kennen zu lehren, womöglich eine Reihe anderer Beispiele aufzufinden und das Wesen der Erscheinung, soweit angängig, aufzuklären.

Dieses Ziel wurde in der Hauptsache erreicht. Allerdings mussten auch jetzt noch die meisten Versuche an dem alten Beispiele *HgS*-Sol plus Neufuchsin angestellt werden, und es kostete viele vergebliche Versuche, andere geeignete fällende Elektrolyte zu finden; nur mit Auramin hatten wir schliesslich noch Erfolg. Es wurden auch viele Sole an Stelle des *HgS*-Sols vergeblich erprobt. Allein das Schwefelsol gab noch gute Ergebnisse, allerdings wiederum mit Neufuchsin als fällendem Elektrolyten.

Experimenteller Teil.

I. Versuche mit *HgS*-Sol.

1. *HgS*-Sol und Neufuchsin.

Das *HgS*-Sol stellten wir in derselben Weise her wie früher Schucht und zuerst Winssinger[2]): Das *HgS* wurde aus einer halbgesättigten Sublimatlösung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 660 (1913)

[2]) Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 15, 390 (1888) siehe auch Svedberg, Herstellung koll. Lösungen Seite 404.

(ca. 47 g im Liter, Quecksilberchlorid „Kahlbaum zur Analyse") mit H_2S ausgefällt und die Flocken in Wasser durch erneutes Einleiten von H_2S und kräftiges Rühren peptisiert. Es ist darauf zu achten, dass zwischen Fällen und Peptisieren keine grössere Pause (etwa Stehenlassen über Nacht) eintritt, da sonst die Wiederauflösung mit Schwierigkeiten verbunden ist; wahrscheinlich weil die Flocken in dieser Zeit gröber werden und sich dann weniger leicht wieder verteilen. Ferner ist das Sol vor Säuredampf haltiger Luft zu schützen.

Nach dem Peptisieren wird das Sol weitgehend, jedoch nicht völlig durch Hindurchleiten von Wasserstoff von dem H_2S befreit. Als sicherstes Reagens auf H_2S kann nur äusserst schwacher Geruch angesehen werden. Ist der Gehalt an H_2S zu gross, so wird das Sol zwar von Neufuchsin gefällt, es tritt aber kein Adsorptionsrückgang ein, obwohl der Farbstoff an den Flocken adsorbiert ist; er lässt sich durch Alkohol ausziehen. H_2S scheint das Gröberwerden der Flocken in starkem Masse hintanzuhalten, und hiermit hängt wohl auch zusammen, dass ein stärker H_2S-haltiges HgS-Sol sehr viel länger haltbar ist als ein H_2S-ärmeres. Schliesslich wurde das Sol durch Glaswolle filtriert.

Zur Gehaltsbestimmung wurde es mit HCl gefällt, die Flocken in einem Goochtiegel abfiltriert, gewaschen und bei 80° getrocknet. Man macht zweckmässig die Sole möglichst konzentriert, weil dann auch der Adsorptionsrückgang entsprechend grösser ist.

Um den Verlauf des Adsorptionsrückganges zu verfolgen, wurde eine Reihe Anordnungen versucht. Einmal arbeiteten wir ähnlich wie Schucht: das Sol wurde mit der Neufuchsinlösung in einer weithalsigen Flasche gemischt, durch deren Stopfen ein gläserner, von einem Elektromotor getriebener Rührer ging; von Zeit zu Zeit wurden Proben abpipettiert, die gleichmässig verteilten Flocken abzentrifugiert und der Gehalt an Farbstoff kolorimetrisch bestimmt (Methode 1).

Da es uns aber besonders darauf ankam, die Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration festzustellen, erwies sich folgendes Verfahren als gleichmässiger und besser: das Sol-Farbstoffgemisch kam in Glasflaschen von ca. 350 ccm Inhalt, über deren sogenannte Griffstopfen gewöhnliche Gummisauger gezogen wurden; ein Lockern der Stopfen ist dann so gut wie ausgeschlossen. Die Flaschen wurden auf der Welle des Thermostatenrührwerks befestigt. Auch hierbei wurde natürlich von Zeit zu Zeit eine Probe abpipettiert (Methode 2).

Nun hat man auch hierbei mit der Fehlerquelle zu rechnen, dass man beim Probenehmen die HgS-Flocken nicht gleichmässig mit herausnimmt. Ferner schien es wegen einer gleich noch näher zu besprechenden Fehlerquelle wichtig, Versuche so anzustellen, dass das Flüssigkeitsvolumen während eines Versuchs konstant bleibt. Es wurden deshalb so viel Gefässe benutzt, wie Proben genommen werden sollten. Diese waren so gestaltet, dass sie gleich in der Zentrifuge zentrifugiert werden konnten; sie hatten eingeschliffene Stopfen, die wiederum mit

Gummisaugern geschützt wurden, und waren aus Jenaer Glas. Sie befanden sich alle auf einer passend konstruierten Welle im Thermostaten. In jedes Gefäss kamen 20 ccm Sol und 2 ccm Farbstofflösung (Methode 3).

Leider stellte sich heraus, dass die Nachteile dieses Verfahrens seine Vorteile überwogen. Wie später noch näher erörtert werden soll, hängt die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs in fast beispielloser Weise von dem Farbstoffgehalt ab: ein Anstieg in der Farbstoffkonzentration um 10% bedingt vielfach einen Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten um 100%. Es ist deshalb schwer möglich, die Mengen in jeder Probe so abzumessen, dass sie wirklich genügend gleich sind, selbst wenn man, wie es geschah, die 2 ccm Farbstofflösung mit einer in 1/50 ccm geteilten Feinbürette abmisst. Ein weiterer Mangel ist, dass das Einfüllen der Gefässe ziemlich viel Zeit beansprucht. Da der Anstieg in der autokatalytischen Kurve bei Zimmertemperatur vielfach in 60—100 Minuten eintritt, würde also der Anfangspunkt unsicher werden. Wir vermieden diesen Nachteil möglichst, indem wir alle Proben erst bei 0° einfüllten und dann gleichzeitig auf die Welle in den Thermostaten setzten.

Die Proben wurden stets so rasch wie angängig zentrifugiert, damit nicht während dieser Zeit noch Konzentrationsänderungen stattfinden konnten.

Kolorimetriert wurde mit einem Krüssschen Polarisationskolorimeter, das als gewöhnliches Kolorimeter benutzt wurde; ohne die Quarzplatte anzuwenden, wurden die Nikols so eingestellt, dass $\operatorname{tg}\varphi = 1$ wurde, und die Flüssigkeitshöhe in dem einen Zylinder verändert. Als Lichtquelle diente eine Metallfadenlampe. Die Genauigkeit der Messungen schätzten wir auf 2—5%.

Ehe wir die Ergebnisse selbst mitteilen, muss eine Reihe von Fehlerquellen besprochen werden. Die Versuche sind in der Tat recht schwierig. Schon oben wurde erwähnt, dass es bei Methode 1 und 2 nicht leicht ist, die Proben so gleichmässig zu entnehmen, dass immer die gleiche Flockenmenge abpipettiert wird. Es kommt noch hinzu, dass die Flocken leicht zwischen Flaschenhals und Stopfen oder an dem Stabe des Rührers kleben bleiben, wodurch die Verhältnisse im Verlaufe des Vorgangs in nicht zu übersehender Weise verändert werden.

Dann ist es keineswegs einfach, die ganze Geschwindigkeitskurve, vor allem den charakteristischen Anstieg abzufassen. Jedes Sol zeigt ja je nach seinem H_2S-Gehalte und seiner Vorgeschichte ein besonderes Verhalten, und man weiss von vornherein nie, welchen Fällungswert das betreffende Sol mit Neufuchsin geben wird, welche Konzentrationen des Farbstoffs man demgemäss wird benutzen können, und wann also der Anstieg beim Adsorptionsrückgange statthaben wird. Man könnte dieser Schwierigkeit in der Weise begegnen, dass man in der kritischen Zeit in

Abständen von wenigen Minuten Proben nimmt. Dem steht aber im Wege, dass es einem nicht möglich ist, beliebig grosse Mengen Sol zu verwenden. Es hält schwer, mehr als 1 Liter auf einmal herzustellen, da grössere HgS-Mengen sich nicht mehr gleichmässig in grössern Wassermengen peptisieren lassen; es bleibt zu viel zurück, und das Sol ist zu verdünnt. Man muss aber andererseits vor allem bei den ersten Proben, bei denen die Farbstofflösung noch sehr verdünnt ist, mindestens 20 ccm für jede Probe entnehmen. Will man dann noch, wie es meistens der Fall war, 3 Farbstoffkonzentrationen berücksichtigen, so folgt notwendig eine gewisse Beschränkung in der Zahl der entnommenen Proben.

Dann noch eine recht lästige und leider nicht völlig aufgeklärte Fehlerquelle. Schon von Schucht und noch häufiger von uns wurde beobachtet, dass, nachdem der Adsorptionsrückgang sein Ende erreicht hatte, und die Lösung tiefrot über den HgS-Flocken stand, die Farbe der Lösung im Laufe längerer Zeit wieder abnahm, ja bisweilen fast völlig verschwand. Die Störung scheint mit dem Gehalte an H_2S zusammen zu hängen, denn sie schien merkbarer bei H_2S-reichern Solen. Der H_2S allein dürfte aber kaum die Schuld tragen, denn eine mit H_2S gesättigte Neufuchsinlösung (ohne HgS-Flocken) hellte sich in der gleichen Zeit etwas auf, aber lange nicht so stark. Die Gegenwart des HgS scheint von Belang zu sein. Da es möglich schien, dass der Sauerstoff der Luft eine Rolle spielt (Bildung von SO_2?), wurde die oben beschriebene Methode 3 benutzt, bei der in jedem Glase nur ein kleines Luftvolumen in Betracht kommt, und dieses sich im Laufe des Versuchs nicht ändert. Aber auch hier trat in einigen Gläsern Entfärbung ein, während andere, die völlig gleich behandelt worden waren, auch nach 9 Tagen nicht die geringste Abnahme in der Farbstoffkonzentration zeigten. Dieser Versuch beweist nichts Zwingendes gegen einen etwaigen Einfluss des Sauerstoffs — sein Gehalt könnte ja auch in Einzelgläsern gross genug sein — er lehrt aber, dass jedenfalls nicht irgend welche Besonderheiten der Methoden 1 und 2 an der Störung Schuld sind. Die im nachfolgenden vor allem berücksichtigten Versuchsreihen sind solche, bei denen diese Störung garnicht oder nur wenig bemerkt wurde.

Der Gang eines Versuchs war nun wie folgt: zunächst wurde der Fällungswert des betreffenden Sols mit Neufuchsin festgestellt. Dann wurden die Konzentrationen des Neufuchsins dicht in der Nähe dieses Fällungswertes gewählt. Sie weiter auseinander liegend zu nehmen, war unmöglich. Einmal hat ja Neufuchsin eine unregelmässige Reihe mit einem meist ziemlich engen Fällungsbereiche; bei grössern Konzentrationen hat man keine Flockung, sondern eine Schutzwirkung. Ferner verbietet der ungeheure Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten mit der Farbstoffkonzentration die Wahl weiter auseinderliegender Konzentrationen. Das Weitere ist schon oben beschrieben worden.

In Tabelle 1 sind zwei nach Methode 2 ausgeführte Parallelversuche mitgeteilt, die zunächst einen Begriff davon geben sollen, wie weit solche Versuche trotz der starken Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration übereinstimmen. Sie gehören einer Versuchsreihe an, die leider insofern missglückte, als man den Anstieg der Kurve verpasste. Man konnte deshalb die für die Berechnung der Konstanten:

$$k_2 = \frac{1}{(1+b_2)t^2} \ln \frac{1+b_2x}{1-x}$$

nötige Konstante b_2 nicht experimentell aus dem Wendepunkt ableiten; da sie sich aber nach sonstigen Erfahrungen von Fall zu Fall nicht allzusehr unterscheidet, wurde der häufig geltende Wert von etwa 1·5 genommen. Näheres über die Berechnung und Bedeutung der Konstanten b_2 folgt im theoretischen Teil. In den Tabellen bedeutet c den jeweiligen Farbstoffgehalt der Lösung in Millimol im Liter und x die Konzentrationszunahme, wenn die Gesamtzunahme mit 1 bezeichnet wird.

Tabelle 1.

$\Theta = 25°$. Gehalt des Sols[1]) 5·085 g *HgS* im Liter.
210 ccm Sol + 21 ccm Neufuchsinlösung.

Gehalt der Neufuchsinlösung vor dem Verdünnen 0·9404 Milimol i. L.
Gehalt der Neufuchsinlösung nach dem Verdünnen[2]) 0·0855 Milimol i. L.

t (in Min.)	c	x	$1-x$	$k_2 . 10^6$
100	prakt. 0	—	—	—
200	„ 0	—	—	—
350	0·0047	0·364	0·636	2·9
430	0·0077	0·593	0·407	3·3
500	0·0095	0·730	0·270	3·3
1475	0·0122[3])	—	—	—
2950	0·0096	—	—	—

t	c	x	$1-x$	$k_2 . 10^6$
100	prakt. 0	—	—	—
200	„ 0	—	—	—
350	0·0044	0·338	0·662	2·7
430	0·0067	0·514	0·486	2·8
500	0·0097	0·749	0·251	3·4
1475	0·0130[4])	—	—	—
2950	0·0127	—	—	—

Tabelle 2 enthält eine nach Methode 3 in Einzelgläsern ausgeführte Versuchsreihe. Sie zeigt genau denselben autokatalytischen Anstieg wie die sonstigen Versuchsreihen auch. Das starke Schwanken der Kon-

[1]) Stets vor dem Verdünnen durch die Farblösung.

[2]) Dies wäre der Gehalt, wenn nicht der Farbstoff vom *HgS* adsorbiert würde; tatsächlich wird er aber so gut wie vollständig adsorbiert, so dass der Gehalt der Lösung am Anfang praktisch 0 ist.

[3]) Hier erkennt man das oben besprochene Sinken der Konzentration im Laufe längerer Zeit.

[4]) Dieser Wert wurde als Endwert genommen, um die Gesamtzunahme der Farbstoffkonzentration und damit das x zu berechnen.

stanten k_2 deutet wahrscheinlich darauf hin, dass die Mischung in den Einzelgläsern nicht so gleichförmig war wie notwendig.

Tabelle 2.

Θ = 29·7 — 29·8°. Gehalt des Sols 5·060 g *HgS* i. L.
Je 20 ccm Sol und 2 ccm Neufuchsinlösung.
Gehalt der Neufuchsinlösung vor dem Verdünnen 0·9090 Millimol i. L.
Gehalt der Neufuchsinlösung nach dem Verdünnen 0·0826 Millimol i. L.
x_m[1]) = 0·17; b_2 = 1·516.

t (in Min.)	c	x	$1-x$	$k_2 . 10^6$
55	0·0012	0·035	0·965	—
88	0·0018	0·052	0·947	6·7
114	0·0033	0·093	0·907	7·0
134	0·0035	0·099	0·901	5·4
154	0·0058	0·165	0·835	6·7
181	0·0062	0·177	0·823	5·2
233	0·0136	0·387	0·613	7·0
306	0·0165	0·470	0·530	5·0
438	0·0239	0·683	0·317	—
1333	0·0271	0·773	0·227	—
2810	0·0325	0·929	0·071	—
—	0·0350[2])	—	—	—

In den Tabellen 3—5, bzw. 6—8 folgen nun Versuchsreihen an zwei verschiedenen Solen mit je drei verschiedenen Farbstoffkonzen-

Tabelle 3.

Θ = 25°. Gehalt des Sols 11·085 g *HgS* i. L.
220 ccm Sol + 22 ccm Neufuchsinlösung.
Gehalt der Neufuchsinlösung vor dem Verdünnen 1·363 Millimol i. L.
Gehalt der Neufuchsinlösung nach dem Verdünnen 0·124 Millimol i. L.
x_m[3]) = 0·274; b_2 = 2·213.

t	c	x	$1-x$	$k_2 . 10^6$
10	prakt. 0	—	—	—
100	„ 0	—	—	—
225	0·0007	0·033	0·967	—
290	0·0044	0·218	0·782	2·4
430	0·0133	0·656	0·344	3·3
530	0·0152	0·747	0·253	2·6
1475	0·0198	0·978	0·022	—
4355	0·0203 = Endwert	—	—	—
			Mittelwert	2·8

[1]) Graphisch abgeleitet.
[2]) Dieser Endwert graphisch extrapoliert.
[3]) Für die graphische Bestimmung des x_m lagen zu wenige und zu unregel-

trationen, die uns lehren, in welcher Weise die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs von der Farbstoffkonzentration abhängt. Die Versuche wurden nach der Methode 2 angestellt.

Tabelle 4.

$\Theta = 25°$. Sol dasselbe wie in Tabelle 3.
Mengenverhältnis dasselbe wie in Tabelle 3.

Gehalt der Neufuchsinlösung vor dem Verdünnen 1·515 Millimol i. L.
Gehalt der Neufuchsinlösung nach dem Verdünnen 0·138 Millimol i. L.

x_m[1]) $= 0{\cdot}274$; $b_2 = 2{\cdot}213$.

t	c	x	$1-x$	$k_2 . 10^6$
10	prakt. 0	—	—	—
100	„ 0	—	—	—
200	0·0007	0·032	0·968	—
265	0·0057	0·268	0·732	3·4
420	0·0149	0·701	0·299	3·8
505	0·0175	0·824	0·176	3·4
1450	0·0212 = Endwert	—	—	—
4320	0·0209	—	—	—
			Mittelwert	3·5

Tabelle 5.

$\Theta = 25°$. Sol und Mengenverhältnis dasselbe wie in Tabelle 3 und 4.

Gehalt der Neufuchsinlösung vor dem Verdünnen 1·704 Millimol i. L.
Gehalt der Neufuchsinlösung nach dem Verdünnen 0·155 Millimol i. L.

x_m[1]) $= 0{\cdot}274$; $b_2 = 2{\cdot}213$.

t	c	x	$1-x$	$k_2 . 10^6$
10	0·0018	—	—	—
100	prakt. 0	—	—	—
145	0·0015	0·049	0·951	—
175	0·0042	0·140	0·860	4·3?
245	0·0154	0·516	0·484	7·7
275	0·0196	0·656	0·344	8·1
430	0·0290	0·968	0·032	—
1490	0·0299 = Endwert	—	—	—
4370	0·0170[2])	—	—	—
			Mittelwert	7·9

mässig verteilte Punkte vor; es wurde deshalb derselbe Wert von x_m genommen wie in Tabelle 4 und 5.

[1]) Es gilt das gleiche wie in der Anmerkung zu Tabelle 3.

[2]) Sinken des Endwertes.

Tabelle 6.

$\Theta = 30{\cdot}2°$. Gehalt des Sols 9·395 g im Liter.
220 ccm Sol + 22 ccm Neufuchsinlösung.

Gehalt der Neufuchsinlösung vor dem Verdünnen 1·010 Millimol i. L.
Gehalt der Neufuchsinlösung nach dem Verdünnen 0·0919 Millimol i. L.

x_m[1]) = 0·1723; b_g = 1·526.

t	c	x	$1-x$	$k_g \cdot 10^6$
205	0·0019	0·067	0·933	1·5
213	0·0023	0·081	0·919	1·7
225	0·0030	0·104	0·896	1·9
235	0·0032	0·114	0·886	1·9
252	0·0042	0·146	0·854	1·9
280	0·0045 (4)	0·160	0·840	1·9
305	0·0044 (9)	0·158	0·842	1·6
450	0·0052	0·183	0·817	—
1445	0·0191	0·674	0·326	—
3325	0·0284	—	—	—
			Mittelwert	1·8

Tabelle 7.

$\Theta = 30{\cdot}2°$. Sol dasselbe wie in Tabelle 6.
Mengenverhältnis dasselbe wie in Tabelle 6.

Gehalt der Neufuchsinlösung vor dem Verdünnen 1·145 Millimol i. L.
Gehalt der Neufuchsinlösung nach dem Verdünnen 0·104 Millimol i. L.

x_m[2]) = 0·1723; b_g = 1·526.

t	c	x	$1-x$	$k_g \cdot 10^6$
140	prakt. 0	—	—	—
160	0·0011	0·036	0·964	—
170	0·0013	0·041	0·959	—
183	0·0017	0·055	0·945	1·6?
195	0·0021	0·067	0·933	1·7?
205	0·0028	0·089	0·911	2·0?
218	0·0038	0·121	0·879	2·4
245	0·0052	0·169	0·831	2·6
280	0·0086	0·277	0·724	3·3
1445	0·0310 = Endwert	—	—	—
3325	0·0275[3])	—	—	—
			Mittelwert	2·8
			[richtiger wahrscheinlich	2·5[4])]

[1]) Für die graphische Bestimmung des x_m lagen zu wenig und zu ungünstig verteilte Punkte vor; es wurde deshalb derselbe Wert von x_m genommen wie in Tabelle 7 und 8.

[2]) Es gilt das gleiche wie in der Anmerkung zu Tabelle 6.

[3]) Sinken des Endwertes!

[4]) Die Konstanten hier wenig zuverlässig. Berechnet man sie für einige x-Werte auf Grund der später (S. 438) zu besprechenden Beziehung, nach der das Verhältnis

Tabelle 8.

$\theta = 30{\cdot}2°$. Sol dasselbe wie in Tabelle 6 und 7.
440 ccm Sol + 44 ccm Neufuchsinlösung.

Gehalt der Neufuchsinlösung vor dem Verdünnen 1·298 Millimol i. L.
Gehalt der Neufuchsinlösung nach dem Verdünnen 0·118 Millimol i. L.

x_m[1]) = 0·1723; b_x = 1·526.

t	c	x	$1-x$	$k_2 \cdot 10^6$
20	0·0018	—	—	—
30	prakt. 0	—	—	—
40	0·0016	0·037	0·963	—
55	0·0018	0·041	0·959	—
70	0·0017	0·040	0·960	—
85	0·0017	0·039	0·961	5·1
100	0·0019	0·044	0·956	4·2
108	0·0021	0·050	0·950	4·1
115	0·0022	0·051	0·949	3·6
123	0·0026	0·059	0·941	3·7
130	0·0027	0·063	0·937	3·5
140	0·0032	0·075	0·925	3·6
148	0·0033	0·077	0·923	3·3
160	0·0040	0·092	0·908	3·4
170	0·0048	0·112	0·888	3·6
247	0·0149	0·347	0·653	5·3
285	0·0192	0·445	0·555	5·2
460	0·0238	0·552	0·448	—
1370	0·0307	0·712	0·288	—
3380	0·0431 = Endwert	—	—	—
			Mittelwert	3·9

Wie diese Ergebnisse zu beurteilen sind, und welcher Art die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Farbstoffkonzentration ist, soll erst im theoretischen Teile erörtert werden.

2. *HgS*-Sol und andere Koagulatoren.

Es schien uns nun besonders erwünscht zu sein, an Stelle des Neufuchsins andere Elektrolyte zum Fällen zu benutzen. Denn wenn auch das Neufuchsin zu den Farbstoffen zählt, die kaum kolloide Eigenschaften haben[2]), so würde es doch die Grundlage unserer Kenntnisse verbreitern,

der Konstanten bei verschiedenen Koagulatorkonzentrationen umgekehrt proportional ist dem Quadrate der einem bestimmten x-Werte zugehörenden Zeiten, so wird ein Wert 2·5 wahrscheinlich.

[1]) Graphisch abgeleitet.

[2]) Siehe z. B. Freundlich und Neumann, Kolloidzeitschr. **3**, 80 (1908).

wenn wir den Adsorptionsrückgang auch bei einem weniger hochmolekularen Elektrolyten verfolgen könnten. Leider sind unsere Versuche in dieser Richtung bisher gescheitert. Man hat es mit folgenden Schwierigkeiten zu tun:

Der Koagulator muss in möglichst kleiner Konzentration fällen, dabei fast vollständig adsorbiert werden, damit beim Rückgange relativ grosse Konzentrationsänderungen statthaben. Man muss also Stoffe wählen, die sich in sehr kleinen absoluten Konzentrationen analysieren lassen. Da aber die Geschwindigkeit des Rückganges in so ungeheurem Masse von der Konzentration des Koagulators abhängt, so läuft man andererseits die Gefahr, dass man gar nicht das Konzentrationsgebiet abpasst, indem sich der Verlauf verfolgen lässt: entweder ist die Konzentration zu klein, und man beobachtet in endlicher Zeit keinen Rückgang, oder aber sie ist zu gross, und der Rückgang ist praktisch zu Ende, ehe man mit Messen beginnen kann.

Wir versuchten einmal radioaktive Stoffe wie UrX_1 und ThX, deren Analysierbarkeit in äusserst kleinen Konzentrationen ja nichts zu wünschen übrig lässt.

Da die Menge dieser Stoffe an sich zu klein ist, um das HgS-Sol zu fällen, wurden sie in Gemeinschaft mit andern Elektrolyten [$UO_2(NO_3)_2$ und $NaCl$] angewandt. Es wurde kein Adsorptionsrückgang beobachtet, wohl weil die Konzentration dieser radioaktiven Stoffe zu klein ist.

Man dachte dann an einige Stoffe, die sich auf katalytischem Wege in sehr kleiner Konzentration bestimmen lassen. So ist z. B. das $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion mehrfach[1]) auf Grund seines katalytischen Einflusses auf die Reaktion zwischen KJ und Kaliumpersulfat in dieser Weise analysiert worden. Für unsern Fall sind leider die Konzentrationen, um die es sich handelt, gerade noch zu klein, um gemessen werden zu können. Dies gilt nicht von der hemmenden Wirkung, die winzige Mengen $HgCl_2$ auf die Platinkatalyse des H_2O_2 ausüben[2]). Man kann da bis zu einer Konzentration von etwa 0·1 Mikromol im Liter hinabgehen, wie wir uns durch eigene Versuche überzeugten. Aber als wir die Koagulation von HgS-Sol durch $HgCl_2$ untersuchten, fanden wir keinen Adsorptionsrückgang; wahrscheinlich war die Konzentration des $HgCl_2$ wiederum zu klein.

Wir begnügten uns schliesslich, als weiteres Beispiel noch einen Farbstoff von möglichst wenig kolloidem Charakter[3]) zu untersuchen, und zwar nahmen wir das Auramin. Die Versuche wurden nach Methode 2 ausgeführt. Kolorimetriert wurde bei Tageslicht. Das lästige Abnehmen der Konzentration nach dem Erreichen des Endzustandes wurde hier kaum beobachtet. Die Ergebnisse sind graphisch in Fig. 1 wiedergegeben.

---

[1]) Z. B. Weiss, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 305 (1906); Freundlich und Schucht, ebendort **85**, 651 (1913).

[2]) Bredig und Ikeda, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 1 (1901).

[3]) Siehe Freundlich und Neumann a. a. O.

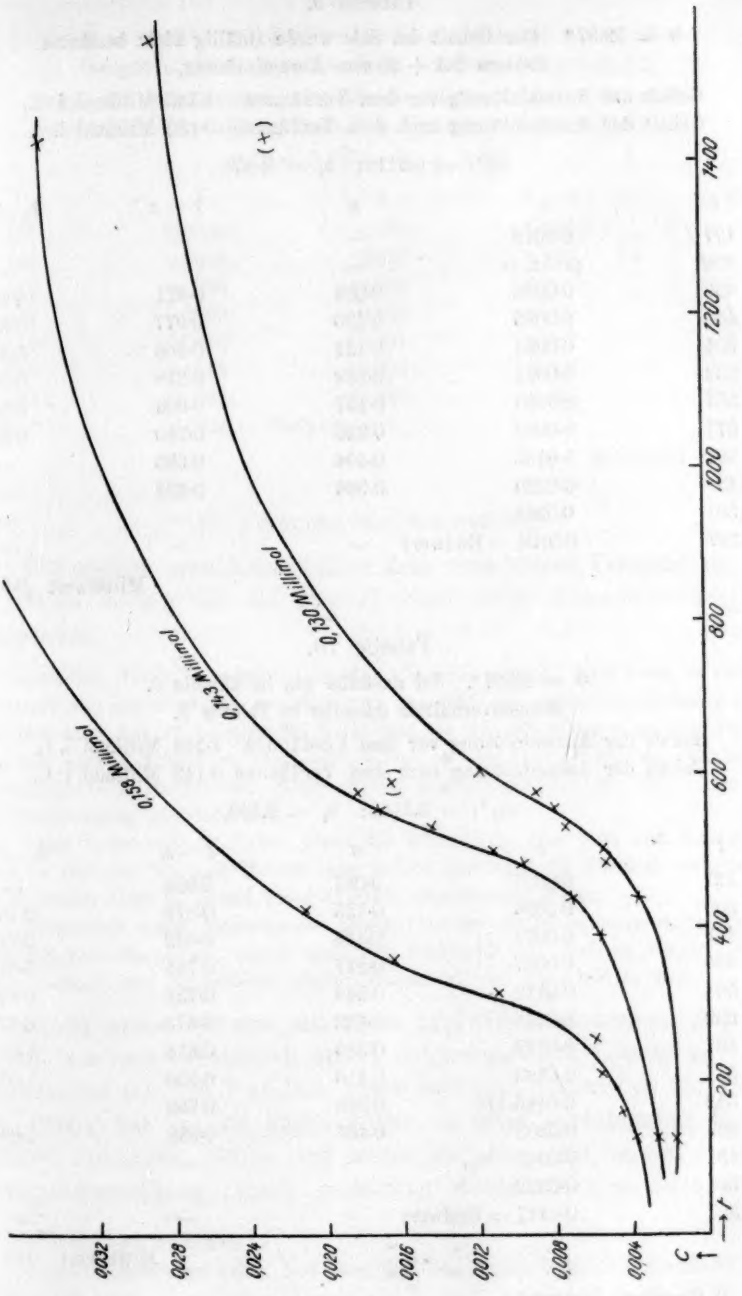

0,158 Millimol
0,143 Millimol
0,130 Millimol
(×)
(×)
0,032
0,028
0,024
0,020
0,016
0,012
0,008
0,004
C
t
200
400
600
800
1000
1200
1400

Fig. 1.

Tabelle 9.

$\Theta = 29.97°$. Der Gehalt des Sols wurde zufällig nicht bestimmt.
250 ccm Sol + 25 ccm Auraminlösung,
Gehalt der Auraminlösung vor dem Verdünnen 1·143 Millimol i. L.
Gehalt der Auraminlösung nach dem Verdünnen 0·130 Millimol i. L.

x_m[1]) = 0·3119; b_2 = 2·659.

t	c	x	$1-x$	$k_2 . 10^6$
127	0·0018	—	—	—
390	prakt. 0	—	—	—
439	0·0036	0·089	0·911	0·43
484	0·0053	0·130	0·977	0·51
504	0·0054	0·134	0·866	0·48
532	0·0074	0·182	0·818	0·58
557	0·0080	0·197	0·803	0·56
577	0·0089	0·220	0·780	0·58
592	0·0163	0·404	0·596	—
1431	0·0229	0·566	0·434	—
1561	0·0288	—	—	—
4327	0·0404 = Endwert	—	—	—
			Mittelwert	0·52

Tabelle 10.

$\Theta = 29.97°$. Sol dasselbe wie in Tabelle 9.
Mengenverhältnis dasselbe in Tabelle 9.

Gehalt der Auraminlösung vor dem Verdünnen 1·568 Millimol i. L.
Gehalt der Auraminlösung nach dem Verdünnen 0·143 Millimol i. L.

x_m[1]) = 0·3143; b_2 = 2.693.

t	c	x	$1-x$	$k_2 . 10^6$
127	0·0027	0·061	0·939	—
390	0·0056	0·125	0·875	0·76
439	0·0071	0·158	0·842	0·74
484	0·0097	0·217	0·784	0·81
504	0·0112	0·249	0·751	0·85
532	0·0144	0·322	0·678	0·97
557	0·0172	0·386	0·614	1·04
577	0·0183	0·410	0·590	1·03
592	0·0165 (?)	0·368	0·632	—
607	0·0208	0·464	0·536	1·05
1431	0·0349	—	—	—
1561	0·0322	—	—	—
4327	0·0447 = Endwert	—	—	—
			Mittelwert	0·91

[1]) Graphisch bestimmt.

Tabelle 11.

$\Theta = 29{\cdot}97°$. Sol dasselbe wie in den Tabellen 9 und 10. Mengenverhältnis dasselbe wie in den Tabellen 9 und 10.

Gehalt der Auraminlösung vor dem Verdünnen 1·733 Millimol i. L.
Gehalt der Auraminlösung nach dem Verdünnen 0·158 Millimol i. L.

x_m[1]) = 0·2353. $b_2 = 1{\cdot}889$.

t	c	x	$1-x$	$k_2 \cdot 10^6$
127	0·0038	0·070	0·930	—
162	0·0045	0·083	0·917	—
212	0·0056	0·102	0·898	2·1
257	0·0059	0·108	0·902	1·5
318	0·0110	0·201	0·799	1·8
359	0·0165	0·302	0·698	2·1
424	0·0211	0·387	0·613	2·0
4327	0·0546 = Endwert	—	—	—
			Mittelwert	1·9

II. Versuche mit Schwefelsol.

Wir stellten eine beträchtliche Zahl vergeblicher Versuche an, um bei einem andern Sol als dem *HgS*-Sol einen Adsorptionsrückgang aufzufinden.

Zunächst wurde, weil nahe verwandt, *CdS*-Sol geprüft. Man kann es ähnlich herstellen wie das *HgS*-Sol, nur dass man das *CdS* aus ammoniakalischer Lösung fällt und dann mit H_2S peptisiert. Stellt man ein Sol mit einem *CdS* her, das aus neutraler Lösung gefällt ist, so erweist es sich als viel weniger haltbar. Wir fällten mit verschiedenen Farbstoffen, Methylenblau, Methylviolett u. a. m., ohne einen Adsorptionsrückgang zu beobachten.

Beim bekannten As_2S_3-Sol blieb die Flüssigkeit über den mit Neufuchsin gefällten tiefroten Flocken Monate lang farblos und auch die Flocken veränderten ihr Aussehen nicht in irgend einer deutlich erkennbaren Weise.

Vergeblich waren Versuche mit einem *CuS*-Sol, einem Silbersol nach Carey Lea und nach Gutbier, einem nach der Vorschrift von Julius Meyer hergestellten Selen- und Schwefelsol, einem Niobsäure- und Eisenhydroxydsol.

Erfolg hatten wir erst mit einem nach Odén gewonnenen Schwefelsol, das man bekanntlich erhält, indem man SO_2-Lösung mit H_2S umsetzt und mit *NaCl* umfällt. Diese Sole sind bekanntlich recht haltbar. Odén hat ja ihre Eigenschaften in einer ausführlichen Einzelschrift[2]) behandelt. Schon aus seinen Angaben geht hervor, dass ein Adsorptionsrückgang müsste beobachtet werden können, denn er er-

[1]) Graphisch bestimmt.

[2]) Der kolloide Schwefel, Nov. Act. Rg. Soc. Scient. Upsala. Serie IV, Vol. III, Nr. 4 (1913).

wähnt[1]), dass ein Sol, das man recht lange Zeit aufgehoben hatte, schliesslich zu einer wasserhellen Flüssigkeit geworden war, in der Schwefelkristalle herumschwammen. Ähnliches fanden wir selbst und überzeugten uns, dass der unmittelbar aus dem Sol gefällte Schwefel unter dem Mikroskope aus amorphen, kugeligen Anhäufungen bestand, während nach langer Zeit monokline Kristalle in der Flüssigkeit vorhanden waren. Ein von dem amorphen Schwefel adsorbierter Stoff wäre von dem kristallinischen sicher weniger adsorbiert worden, es hätte also in dieser Zeit ein Adsorptionsrückgang statthaben müssen.

In der Tat konnten wir wiederum beim Fällen mit Neufuchsin (und auch mit Methylenblau) einen Adsorptionsrückgang verfolgen. Die Fällung ist hier allerdings merkwürdig schwierig zu bewerkstelligen. Das Schwefelsol zeigt eine unregelmässige Reihe mit sehr schmaler Fällungszone: etwas zu wenig oder zu viel Farbstoff, und es tritt keine Fällung ein. Ferner liegt die Endkonzentration in der Lösung beim Fällungswert für den Schwefel nicht so niedrig wie für das *HgS*, die Lösung ist nach dem Fällen nicht wasserklar, sondern meist schwach rot gefärbt. Dies alles erschwert das Erkennen der zweckmässigsten Farbstoffkonzentrationen.

Der Verlauf des Adsorptionsrückgangs war hier beim Schwefelsol deutlich anders als beim *HgS*-Sol und dabei überaus bezeichnend und lehrreich. Beim *HgS*-Sol bleiben die ausgefällten Flocken, während der Farbstoff an die Lösung zurückgegeben wird, soweit man sehen kann, voneinander getrennt; es lässt sich nicht ohne weiteres erkennen, ob mehrere Flocken zusammentreten und sich beeinflussen oder nicht.

Ganz anders sieht es beim Schwefelsol aus. Die ausgefällten, vom Farbstoff rot gefärbten Flocken ballen sich bald zu einer oder mehrern zähen Kugeln zusammen — die Kugelform ist durch das Schütteln bedingt —, und die Kugeln geben den Farbstoff an die Flüssigkeit zurück. Lässt man einen solchen ausgefällten Schwefelkuchen am Boden eines Reagensglases ruhig liegen, so kann man bald die stark gefärbte Zone erkennen, die ihn zu umgeben beginnt. Ist diese Rückgabe des Farbstoffs eine Zeitlang vor sich gegangen, so tritt eine neue Veränderung ein; die Schwefelkugeln werden weniger zäh, ihre Teile backen nicht mehr so gut zusammen, und schliesslich zerfallen sie in einen Haufen von Flocken, die sich aber merkbar von den frühern Flocken unterscheiden; sie sind unverkennbar vielkantiger, schärfer begrenzt, wahrscheinlich durchaus kristallinisch, und während die frühern sich

[1]) Ebenda S. 173.

beim Zentrifugieren am Boden des Glases zu einem zusammenhängenden, zähen Kuchen vereinigen, sind die nach Verfall des Kuchens entstandenen äusserst fein, haften nicht aneinander, und selbst nach dem Zentrifugieren ist es schwer, eine klare Lösung abzugiessen; die Flocken schwimmen auch zum Teil obenauf. Richtige Einzelkristalle haben wir in diesem Zustande noch nicht erkennen können.

Aus diesen Umwandlungen des ausgeflockten Schwefels geht noch viel deutlicher hervor als aus denen des *HgS*, dass die Rückgabe des adsorbierten Stoffs an die Lösung auf das engste mit einer Veränderung der Struktur des Adsorbens verknüpft ist, und aus der theoretischen Betrachtung wird noch klarer zutage treten, dass bei dieser Umwandlung ein Teilchen des Adsorbens auf das andere einwirkt.

Für das grundsätzliche Verständnis der ganzen Erscheinung bringen also diese Vorgänge beim Schwefel eine entschiedene Aufklärung. Leider erschweren sie das Durchführen der Versuche selbst, denn während man beim *HgS*-Sol bei jeder Probenahme Flocken mit herausnimmt und so einigermassen gleichförmig arbeitet, ist dies beim Schwefelsol unmöglich. Bei den ersten Proben entfernt man vielfach noch Flocken; sobald sich aber die zähen Kugeln gebildet haben, sind die Proben fast völlig klar, während gegen Ende wiederum nach dem Zerfall der Kugeln von neuem Schwefelteilchen mit abpipettiert werden. Dies muss natürlich, wie später erwähnt werden soll, das Berechnen der Versuche erschweren.

Sie wurden sonst ganz ebenso ausgeführt, wie früher die mit dem *HgS*-Sol, d. h. nach Methode 2 in Flaschen, die auf einer Welle im Thermostaten sich drehten. Nur bei dem 0° Versuch (Tabelle 15) begnügten wir uns, die Flasche im Eiskasten von Zeit zu Zeit umzuschütteln; dieser Versuch ist daher wahrscheinlich nicht völlig vergleichbar.

Der Gehalt des Schwefelsols wurde nach Odén bestimmt; ein gegebenes Volumen wurde in einem Quarztiegel eingedampft, der Schwefel bei 115—120° getrocknet und gewogen. Dann wurde der Schwefel verbrannt, und der Rückstand von neuem gewogen; er bestand aus dem *NaCl*, das in diesem Sole ja in gewisser Menge anwesend ist.

Die Tabellen 12—14 enthalten Versuchsreihen bei einer Temperatur und verschiedenen Farbstoffkonzentrationen. Tabellen 15 und 16 solche bei zwei weitern Temperaturen. Die Berechnung der Konstanten soll später näher besprochen werden. Es wurden übrigens noch bei einem zweiten Präparate von Schwefelsol Versuchsreihen mit verschiedenen Farbstoffkonzentrationen und einer Temperatur durchgeführt, die weitgehend mit den hier mitgeteilten übereinstimmten.

Tabelle 12.

$\Theta = 25°$. Gehalt des Sols 1·46 g S i. L.; 0·352 g $NaCl$ i. L.
300 ccm Sol + 30 ccm Neufuchsinlösung.

Gehalt der Neufuchsinlösung vor dem Verdünnen 0·7718 Millimol i. L.
Gehalt der Neufuchsinlösung nach dem Verdünnen 0·0702 Millimol i. L.

x_m [1]) = 0·1316; b_1 = 1·355.

t	c	x	$1-x$	$k_1 . 10^3$	
228	0·0023	0·041	0·959	—	
253	0·0040	0·071	0·929	—	
281	0·0095	0·171	0·829	0·60	
318	0·0112	0·201	0·799	0·62	
353	0·0152	0·273	0·727	0·76	
388	0·0169	0·303	0·697	0·77	
415	0·0177	0·318	0·682	0·76	
475	0·0231 (?)	0·414	0·586	0·88 (?)	
529	0·0215	0·385	0·625	0·71	
1631	0·0338	0·606	0·394	—	
3088	0·0368	—	—	—	Zerfall der Kugeln in Flocken
4541	0·0355	—	—	—	
6029	0·0409	—	—	—	
7428	0·0433	—	—	—	
9186	0·0436	—	—	—	
23228	0·0558	—	—	—	
	= Endwert			Mittelwert 0·70	

Bemerkung: Die Farbstofflösung war so verdünnt, dass die vor den ersten 228 Minuten genommenen Proben nicht völlig ausgeflockt waren und sich daher nicht klar abzentrifugieren liessen.

Tabelle 13.

$\Theta = 25°$. Sol dasselbe wie in Tabelle 12.
Mengenverhältnis dasselbe wie in Tabelle 12.

Gehalt der Neufuchsinlösung vor dem Verdünnen 0·8020 Millimol i. L.
Gehalt der Neufuchsinlösung nach dem Verdünnen 0·0729 Millimol i. L.

x_m [2]) = 0·1479; b_1 = 1·420.

t	c	x	$1-x$	$k_1 . 10^3$
64	0·0024	0·037	0·963	—
92	0·0032	0·051	0·949	—
121	0·0052	0·083	0·917	—
150	0·0090	0·142	0·858	0·92
187	0·0098	0·154	0·846	0·80

[1]) Graphisch bestimmt.

[2]) Die Punkte lagen für die graphische Bestimmung zu ungünstig; es wurde b_1 als Mittel genommen von den Werten in Tabelle 12 und 14.

t	c	x	$1-x$	$k_1 . 10^3$	
219	0·0146	0·230	0·770	1·03	
249	0·0157	0·248	0·752	0·97	
252	0·0175	0·275	0·725	1·07	
319	0·0177	0·280	0·721	0·86	
354	0·0215	0·339	0·661	0·94	
389	0·0222	0·350	0·650	0·88	
416	0·0205 (?)	0·323	0·677	0·76	
476	0·0249	0·392	0·608	0·82	
530	0·0269	0·424	0·576	0·80	
1634	0·0582	—	—	—	
3089	0·0635 = Endwert	—	—	—	Zerfall der Kugeln in Flocken
4542	0·0623	—	—	—	
6030	0·0623	—	—	—	
7429	0·0630	—	—	—	
			Mittelwert	0·91	

Tabelle 14.

$\Theta = 25°$. Sol dasselbe wie in Tabelle 12 und 13.
Mengenverhältnis dasselbe wie in Tabelle 12 und 13.

Gehalt der Neufuchsinlösung vor dem Verdünnen 0·8345 Millimol i. L.
Gehalt der Neufuchsinlösung nach dem Verdünnen 0·0759 Millimol i. L.

x_m [1]) $= 0·168$; $b_1 = 1·507$.

t	c	x	$1-x$	$k_1 . 10^3$	
53	0·0051	0·076	0·924	1·4	
93	0·0074	0·111	0·889	1·2	
122	0·0129	0·194	0·806	1·5	
151	0·0145	0·218	0·782	1·4	
188	0·0160	0·239	0·761	1·2	
220	0·0169	0·252	0·748	1·1	
250	0·0183	0·274	0·726	1·1	
283	0·0207	0·310	0·691	1·1	
320	0·0215	0·322	0·678	0·98	
355	0·0236	0·353	0·647	0·97	
390	0·0236 (?)	0·353	0·647	0·88 (?)	
417	0·0269	0·403	0·597	0·95	
477	0·0313	0·468	0·532	0·97	
531	0·0338	0·506	0·494	0·96	
1653	0·0647	—	—	—	
3090	0·0660	—	—	—	Zerfall der Kugeln in Flocken
4543	0·0668 = Endwert	—	—	—	
6031	0·0648	—	—	—	
7430	0·0647	—	—	—	
23230	0·0630	—	—	—	
			Mittelwert	1·1	

[1]) Graphisch bestimmt.

Tabelle 15.

$\theta = 0°$. Sol dasselbe wie in Tabelle 12—14.
Mengenverhältnis dasselbe wie in Tabelle 12—14.

Gehalt der Neufuchsinlösung vor dem Verdünnen 0·8345 Millimol i. L.
Gehalt der Neufuchsinlösung nach dem Verdünnen 0·0759 Millimol i. L.

t	c	t	c
101	0·0018	4483	0·0021
166	0·0024	7408	0·0026
381	0·0025	14590	0·0024
1547	0·0023	24675	0·0024
3053	0·0024	41945	0·0028

Bemerkung: Wie schon erwähnt, wurde bei diesem Versuche nicht in derselben gleichförmigen Weise geschüttelt, sondern nur gelegentlich mit der Hand. Die Kugeln bildeten sich wohl daher nicht in der gleichen Weise aus.

Tabelle 16.

$\theta = 30°$. Sol dasselbe wie in Tabelle 12—15.
Mengenverhältnis dasselbe wie in Tabelle 12—15.

Gehalt der Neufuchsinlösung vor dem Verdünnen 0·8345 Millimol i. L.
Gehalt der Neufuchsinlösung nach dem Verdünnen 0·0759 Millimol i. L.

x_m [1]) $= 0·1251$; $b_1 = 1·334$.

t	c	x	$1-x$	$k_1 \cdot 10^3$	
33	0·0054	0·088	0·912	2·6	
75	0·0134	0·219	0·782	2·9	
110	0·0180	0·293	0·707	2·6	
133	0·0203	0·331	0·669	2·5	
170	0·0235	0·384	0·616	2·3	
197	0·0255	0·415	0·585	2·1	
240	0·0276	0·450	0·550	—	
271	0·0262	0·427	0·573	—	
300	0·0279	0·455	0·545	—	
340	0·0299	0·487	0·513	—	
373	0·0314	0·512	0·488	—	
402	0·0317	0·517	0·483	—	
438	0·0331	0·538	0·462	—	
495	0·0332	0·541	0·459	—	
1613	0·0473	0·789	0·211	—	
3068	0·0575	—	—	—	
4525	0·0607	—	—	—	
6008	0·0590	—	—	—	Zerfall der Kugeln in Flocken
23218	0·0614 = Endwert	—	—	—	

Mittelwert 2·5

[1]) Graphisch bestimmt.

Aus den Tabellen sieht man übrigens, dass die beim *HgS*-Sol beobachtete störende Abnahme der Endkonzentration hier nicht auftritt; allerdings wird aber auch hier der Verlauf der Kurve gegen das Ende zu immer unregelmässiger.

Theoretischer Teil.

I. Berechnung der Versuche.

Die Berechnung der Versuche stösst auf einige Schwierigkeiten.

Schon oben wurde erwähnt, dass man vor allem bei den Versuchen mit *HgS*-Sol und Neufuchsin bezügl. des Endwertes unsicher ist, da eine störende Konzentrationsabnahme beobachtet wird. Es ist daher offenbar willkürlich, wenn wir, wie es in den Tabellen 1—8 geschah, den grössten beobachteten Wert als Endwert nahmen. Bei den Versuchen mit Auramin und denen mit dem Schwefelsole besonders fällt diese Schwierigkeit weg.

Aber auch der Anfang des Vorganges ist nicht so scharf bezeichnet, wie man wünschen möchte. Dies bezieht sich viel weniger auf die Anfangskonzentration, denn bei den Versuchen mit *HgS*-Sol ist die Lösung am Anfange fast farblos, so dass man unbedenklich die Anfangskonzentration gleich Null setzen darf. Bei den Versuchen mit Schwefelsol hat am Anfang sicher die Konzentration meist einen bestimmten, endlichen Wert. Da wir ihn nicht kennen, haben wir doch einfach auch hier die Anfangskonzentration gleich Null gesetzt; es macht dies in diesem Falle wenig aus, da ja die Gesamtzunahme sehr viel grösser ist als beim *HgS*-Sol, der Fehler also schlimmstenfalls nur wenige Prozente beträgt, was bei der verhältnismässig doch merklichen Unsicherheit des Endwertes nicht schwer in die Wagschale fällt.

Unangenehmer ist es, dass man sich in einer gewissen Verlegenheit befindet, von welchem Augenblicke an man die Zeit rechnen soll. Einmal erfordert ja die Koagulation selbst eine bestimmte Zeit, ferner stellt sich ein Adsorptionsgleichgewicht zwar schnell ein, aber doch nicht so schnell, dass nicht etwa 15—30 Minuten verstreichen, bis der Endzustand erreicht ist, zumal in unserem Falle, wo das Adsorbens während der Koagulation sicher schon seine Eigenschaften etwas ändert. So kommt es, dass keineswegs immer die erste Probenahme die kleinste Konzentration ergibt; man beobachtet vielmehr oft nach 20—30 Minuten noch eine Abnahme (siehe Tabelle 5, 8, 9). Es schien uns aber doch zu willkürlich, daraufhin eine Korrektur vorzunehmen; man konnte etwa in Tabelle 5 nicht wissen, ob man nach 20, 50 oder 100 Minuten den Anfang ansetzen sollte. Wir haben schliesslich einfach von dem Augenblicke der Mischung als Anfang gerechnet. Offenbar wurden dadurch die Versuche mit kurzen Zeiten stark gefälscht; solange die Zeit weniger als 100 Minuten beträgt, möchten wir einen Versuch nur mit Vorsicht für die Berechnung berücksichtigen, besonders eben dort, wo eine anfängliche Abnahme beobachtet wurde. (Dies gilt z. B. für Tabelle 8.)

Diese ersten Punkte sind auch aus einem zweiten Grunde ungenau. Die Konzentrationszunahme ist nur sehr gering und deshalb schwer zuverlässig zu bestimmen. Es sind also nicht nur die t-, sondern auch die x-Werte leicht falsch.

Aber auch die dem Ende zuliegenden Punkte werden zunehmend weniger genau.

Bei den Versuchen mit *HgS*-Sol und Neufuchsin ist daran einmal die störende Konzentrationsabnahme am Ende schuld (siehe S. 420); beim Schwefelsol die Veränderungen, die das Adsorbens erleidet, der Zerfall der Kugeln in mehr kristallinische Flocken (siehe S. 430). Als allgemeine Störung kommt noch hinzu, dass alle Fehler durch ungleichmässige Probenahme sich gegen das Ende hin immer stärker geltend machen; ebenso z. B. Fehler die dadurch entstehen, dass Adsorbens im Halse der Flaschen, an den Stopfen und dergl. kleben bleibt und dem Vorgange entzogen wird.

Unter diesen Umständen haben wir mit einiger Willkür die Versuche zwischen 10 und 50 % Umsatz bei der Berechnung besonders berücksichtigt und auf Konstanz in diesem Bereiche wesentlich Wert gelegt.

Bei den Versuchen von Freundlich und Schucht hatte sich ergeben, dass die Differentialgleichung für einen einfachen autokatalytischen Verlauf:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1 + b_1 x)(1 - x) \tag{1}$$

integriert:

$$k_1 = \frac{1}{(1 + b_1)t} \ln \frac{1 + b_1 x}{1 - x} \tag{1a}$$

für den Adsorptionsrückgang beim System *HgS*-Sol-Neufuchsin nicht gültig ist; man musste die verwickeltern Gleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = 2k_2 t(1 + b_2 x)(1 - x) \tag{2}$$

integriert:

$$k_2 = \frac{1}{(1 + b_2)t^2} \ln \frac{1 + b_2 x}{1 - x}, \tag{2a}$$

oder:

$$\frac{dx}{dt} = 2k_3 t(1 + b_3 x)(1 - x)^2 \tag{3}$$

integriert:

$$k_3 = \frac{1}{(1 + b_3)t^2} \left(\frac{b_3}{1 + b_3} \ln \frac{1 + b_3 x}{1 - x} + \frac{x}{1 - x} \right) \tag{3a}$$

anwenden. Dies fanden wir bei allen Versuchen mit *HgS*-Sol wieder. Die nach Gleichung (1a) berechneten Konstanten nehmen fast immer so stark und unzweideutig zu, dass die Unverwendbarkeit dieser einfachen Gleichung offenkundig war. Ob Gleichung (2) oder (3) vorzuziehen sei, liess sich schlechterdings nicht entscheiden, da die Versuche nicht genau genug sind. Es wird die Entscheidung noch besonders dadurch erschwert, dass der Unterschied in den beiden Gleichungen wesentlich erst gegen Ende des Vorgangs zutage treten kann, nicht im Gebiet des autokatalytischen Anstiegs. Gegen Ende hin sind aber, wie oben erwähnt, die Versuche noch besonders unzuverlässig.

Wir begnügten uns, in den Tabellen 1—11 die nach Gleichung (2a) berechneten Konstanten mitzuteilen, deren Konstanz vielfach leidlich

ist. In den meisten Fällen überzeugten wir uns, dass auch Gleichung (3a) eine kaum minder gute Konstanz ergibt. Es sei betont, dass bei der Schwierigkeit der Versuche und dem verhältnismässig kleinen Bereiche, in dem man die Konstanten als einigermassen sicher ansehen möchte, wir nicht behaupten wollen, dass nur gerade diese Gleichung den Verlauf des Vorgangs richtig darstellt. Die Berechnung soll vor allem dazu dienen, die Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur usw. halbwegs zahlenmässig zu fassen.

Zur Berechnung braucht man die Konstante b_2 (bzw. b_3). Sie wird auf Grund der Gleichung:

$$b_2 = \frac{1}{1 - 2x_{m(x,t^2)}}$$

erhalten; hier ist $x_{m(x,t^2)}$ die Wendepunktsordinate der $x - t^2$-Kurve. Sie wurde, wenn irgend möglich, graphisch bestimmt aus dem Maximum, das in der $\frac{\Delta x}{\Delta t^2} - t^2$-Kurve auftritt. In vielen Fällen waren leider im Gebiete des Wendepunkts zu wenig und zu ungünstig liegende Punkte vorhanden, als dass man diese Berechnung durchführen konnte. Glücklicherweise zeigte sich (siehe Tabelle 9—11), dass das x_m anscheinend nur wenig (wenn überhaupt) von der Konzentration des Koagulators abhängt, so dass man unbedenklich dort, wo es nicht unmittelbar bestimmt werden konnte, den für eine andere Konzentration geltenden Wert nehmen durfte. Übrigens ist die Empfindlichkeit der Konstanten gegenüber dem Werte von x_m, bzw. b nicht sehr gross; wir bemühten uns deshalb nicht, durch Herumprobieren Werte von b zu finden, die vielleicht die Konstanz der Konstanten etwas verbessert hätten.

Als wir nun die Versuche mit dem Schwefelsol mit derselben Formel (2a), bzw. (3a) berechneten, da zeigten die Konstanten eine sehr starke Abnahme; sie waren also fraglos ungültig. Dagegen bewährte sich ganz gut die Formel (1), bzw. (1a), also:

$$k_1 = \frac{1}{(1 + b_1)t} \ln \frac{1 + b_1 x}{1 - x}.$$

Auch hier leitet sich das b_1 aus dem $x_{m(x,t)}$ ab nach der Gleichung:

$$b_1 = \frac{1}{1 - 2x_{m(x,t)}}.$$

Das $x_{m(x,t)}$ wurde wiederum graphisch aus dem Maximum der $\frac{\Delta x}{\Delta t} - t$-Kurve bestimmt. Die Konstanten k_1 in den Tabellen 12—16 sind nach dieser Gleichung (1a) berechnet.

Dass dieser Unterschied zwischen dem Verhalten des *HgS*-Sols und dem des Schwefelsols durchaus wirklich ist, geht noch aus folgender Probe hervor. Nimmt man zwei Versuchsreihen mit verschiedener Konzentration des Koagulators (die Konstanten seien k_I, k_{II} usw. genannt), und vergleicht man die Zeiten gleichen Um-

satzes (also gleichen x) und vernachlässigt die etwa (wenn überhaupt) vorhandenen geringen Verschiedenheiten der b-Werte, so ergibt sich, wenn man die für die Gleichung (1a) gültigen Formeln:

$$k_{\mathrm{I}} = \frac{1}{(1+b_1)\,t_{\mathrm{I}}} \ln \frac{1+b_1 x}{1-x},$$

$$k_{\mathrm{II}} = \frac{1}{(1+b_1)\,t_{\mathrm{II}}} \ln \frac{1+b_1 x}{1-x}$$

ansetzt:

$$\frac{k_{\mathrm{I}_1}}{k_{\mathrm{II}_1}} = \frac{t_{\mathrm{II}}}{t_{\mathrm{I}}};$$

die Konstanten also umgekehrt proportional den Zeiten. Für Gleichung (2a) erhält man dagegen unter den gleichen Voraussetzungen:

$$\frac{k_{\mathrm{I}_2}}{k_{\mathrm{II}_2}} = \frac{t_{\mathrm{II}}^2}{t_{\mathrm{I}}^2},$$

also die Konstanten umgekehrt proportional dem Quadrate der Zeiten.

Man sieht nun aus Tabelle 17, dass beim *HgS*-Sol die Werte für $\frac{t_{\mathrm{II}}^2}{t_{\mathrm{I}}^2}$ denen für $\frac{k_{\mathrm{I}}}{k_{\mathrm{II}}}$ recht nahe liegen. Beim Schwefelsol ist die Übereinstimmung viel schlechter; jedenfalls weichen aber hier die Werte für $\frac{t_{\mathrm{II}}}{t_{\mathrm{I}}}$ weniger vom Verhältnis der Konstanten ab, als es ihre Quadrate tun.

Tabelle 17.

System	x-Wert der zum Vergleich benutzt wurde	$\frac{k_{\mathrm{I}_1}}{k_{\mathrm{II}_1}}$ bzw. $\frac{k_{\mathrm{I}_2}}{k_{\mathrm{II}_2}}$	$\frac{t_{\mathrm{II}}}{t_{\mathrm{I}}}$	$\left(\frac{t_{\mathrm{II}}}{t_{\mathrm{I}}}\right)^2$
HgS-Sol + Auramin Tabelle 10 und 11	0·100	$\frac{0{\cdot}91}{1{\cdot}9} = 0{\cdot}48$	$\frac{212}{287} = 0{\cdot}74$	$\left(\frac{212}{287}\right)^2 = 0{\cdot}54$
HgS-Sol + Auramin Tabelle 9 und 11	0·100	$\frac{0{\cdot}52}{1{\cdot}9} = 0{\cdot}27$	$\frac{212}{451} = 0{\cdot}47$	$\left(\frac{212}{451}\right)^2 = 0{\cdot}22$
HgS-Sol + Auramin Tabelle 10 und 11	0·200	$0{\cdot}48$	$\frac{318}{486} = 0{\cdot}65$	$\left(\frac{318}{486}\right)^2 = 0{\cdot}43$
HgS-Sol + Auramin Tabelle 9 und 11	0·200	$0{\cdot}27$	$\frac{318}{560} = 0{\cdot}57$	$\left(\frac{318}{560}\right)^2 = 0{\cdot}22$
Schwefelsol + Neuf. Tabelle 13 und 14	0·200	$\frac{0{\cdot}91}{1{\cdot}1} = 0{\cdot}83$	$\frac{130}{206} = 0{\cdot}63$	$\left(\frac{130}{206}\right)^2 = 0{\cdot}40$
Schwefelsol + Neuf. Tabelle 12 und 14	0·200	$\frac{0{\cdot}70}{1{\cdot}1} = 0{\cdot}64$	$\frac{130}{318} = 0{\cdot}40$	$\left(\frac{130}{318}\right)^2 = 0{\cdot}17$
Schwefelsol + Neuf. Tabelle 13 und 14	0·300	$0{\cdot}83$	$\frac{274}{331} = 0{\cdot}83$	$\left(\frac{274}{331}\right)^2 = 0{\cdot}69$
Schwefelsol + Neuf. Tabelle 12 und 14	0·300	$0{\cdot}64$	$\frac{274}{384} = 0{\cdot}71$	$\left(\frac{274}{384}\right)^2 = 0{\cdot}51$

Es ist nun wohl zu erwarten, dass sich das Schwefelsol von dem *HgS*-Sol verschieden verhält. Denn wie oben auf S. 430—431 auseinandergesetzt wurde, ist ja auch das äussere Gehaben durchaus verschieden. Beim *HgS*-Sole sind vom Anfang bis zum Ende voneinander getrennte

Flocken vorhanden, und es ist schwer zu unterscheiden, ob bei der Umwandlung welche zusammentreten oder nicht. Beim Schwefelsol dagegen kleben die Flocken gleich zu einer oder mehrern Kugeln zusammen, durch welche die Umwandlung mit einer bestimmten Geschwindigkeit hindurchschreitet, bis sie schliesslich, mehr oder weniger kristallinisch geworden, auseinander fallen.

Der quadratische Einfluss der Zeit wurde beim *HgS*-Sol von Freundlich und Schucht damit erklärt, dass es sowohl auf die Geschwindigkeit ankommt, mit der unverwandelte Flocken mit Impfkeimen zusammentreten, wie auf die Geschwindigkeit, mit der sich diese Keime bilden. Das Zusammenwirken beider Einflüsse kann unter Umständen die Zeit in der gefundenen Weise in die Differentialgleichung eingehen lassen.

Beim Schwefelsol dagegen könnte man sich im idealen Falle den Vorgang folgendermassen vorstellen: Man betrachtet eine solche Schwefelkugel als wahre Kugel und lässt die Umwandlung von einer einzigen Impfstelle an der Peripherie aus sich nach innen fortpflanzen. Die wahre Umwandlungsgeschwindigkeit (U.G.), auf die es hier ankommt, ist konstant, in einem engen Rohre würden also in gleichen Zeiten gleiche Mengen umgewandelt. In unserem Falle pflanzt sich dagegen die Umwandlung allseitig fort, also in konzentrischen Kugelschalen, die von der Oberfläche der Schwefelkugel begrenzt sind. Offenbar wachsen die in gleichen Zeiten umgewandelten Mengen, um dann wieder abzunehmen, und da die in gleichen Zeiten vorhandene Zunahme dieser konzentrischen Kugelschalen nur von der geometrischen Anordnung, nicht von der Zeit abhängt, so geht die Zeit nur in der ersten Potenz in die Differentialgleichung ein, man hat einen einfachen autokatalytischen Vorgang nach Gleichung (1).

Allerdings ist der Vorgang in Wirklichkeit viel verwickelter. Es kommt vielleicht noch darauf an, dass der bei der Umwandlung durch Adsorptionsrückgang frei gegebene Farbstoff aus den Schwefelkugeln heraus gelangen muss, wobei Diffusion in Frage kommen wird. Näheres über das Zusammenwirken beider Vorgänge könnte man erst sagen, wenn man wüsste, wie gross die U.G. und wie gross die Diffusionsgeschwindigkeit ist. Jedenfalls dürfte hierbei aber die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs $\frac{dx}{dt}$ kaum proportional der Zeit wachsen [wie bei Differentialgleichung (2) und (3)], eher könnte man das Umgekehrte erwarten.

Wir haben noch gar nicht berücksichtigt, dass wir nicht eine,

sondern mehrere Schwefelkugeln haben, und dass wahrscheinlich die Umwandlung sich von einer grössern Anzahl von Impfstellen aus fortpflanzt, von andern Umständen ganz abgesehen. (Siehe S. 430.)

Da die ganze Erscheinung recht verwickelt ist, und die Messungen noch wenig zuverlässig sind, ist es zweckmässig, mit dem Versuche eines genauern, mathematischen Ansatzes zu warten, bis es vielleicht bei einem andern Systeme gelingt, diese Mängel zu beseitigen[1]).

Übrigens ist zu beachten, dass die Verhältnisse beim *HgS*-Sol und beim Schwefelsol für die Berechnung nicht ohne weiteres vergleichbar sind. Beim *HgS*-Sol werden ja die Flocken gleichmässig entnommen, und es kommen somit nach jeder Probenahme weniger Flocken für die Rückgabe des Farbstoffs in Betracht. Beim Schwefelsol dagegen bleibt, von kleinen Verlusten abgesehen, der ganze Schwefel in der Flüssigkeit; es bleibt also viel mehr Adsorbens für die Rückgabe wirksam, während das Volumen abnimmt; die Konzentration des Farbstoffs in der Lösung steigt also viel stärker an als beim *HgS*-Sol. Ja, es kann sogar — wie es in der einen oben erwähnten, aber nicht ausführlich mitgeteilten Versuchsreihe der Fall war — die Konzentration in der Flüssigkeit nach dem Adsorptionsrückgange grösser sein als am Anfange. Man könnte nun glauben, diese Verschiedenheit sei auch die Ursache dafür, dass die Versuche mit dem *HgS*-Sol und dem Schwefelsole sich nach einer andern Formel berechnen lassen. Dem ist aber nicht so. Es lässt sich eine Versuchsreihe mit dem Schwefelsole so umrechnen, dass sie mit dem *HgS*-Sol vergleichbar wird; man nimmt von Punkt zu Punkt an, dass Flocken gleichförmig herausgenommen wurden, dass demgemäss die Konzentrationszunahme der kleinen, zurückgebliebenen Flockenmenge proportional kleiner ist. Die beim Adsorptionsrückgange gemessenen Konzentrationen wären also zunehmend geringer, z. B. in Tabelle 14 hätte man statt eines Endwertes von 0·0668 einen von 0·0342. Benutzt man nun die umgerechneten Werte zur Berechnung nach Formel (1) oder (2), so stimmen die nach (1) erhaltenen Konstanten viel besser. Ja, die Abweichung liegt eher im umgekehrten Sinne: die Konstanten nehmen etwas stärker ab als bei der Verwendung der ursprünglichen Daten; wäre Formel (2) oder (3) besser gültig gewesen, so hätten die Konstanten zunehmen müssen. Wir überzeugten uns übrigens durch eine Versuchsreihe nach der Methode 3, bei der das Verhältnis von Flüssigkeit zu Schwefel nicht geändert wird, dass in der Tat praktisch dieselbe Gleichung gilt wie für die übrigen Schwefelversuche.

---

[1]) Es ist übrigens z. B. merkwürdig, dass, zumal beim Schwefel, wenn man von der anfänglichen Inkubationszeit absieht, der Kurventeil um den Wendepunkt herum praktisch geradlinig verläuft; man kann, wenn man die ersten und letzten Werte fortlässt, die mittlern Werte in den Tabellen 12—14 und 16 sehr weitgehend durch die Gleichung $\frac{dx}{dt} = k$ wiedergeben. Fast könnte man daran denken, dass der Verlauf der Umwandlung in den Schwefelkugeln mehr der einfachen linearen Kristallisationsgeschwindigkeit ähnelt — dort würde ja diese Gleichung gelten —, als man zunächst annehmen würde. Die bei verschiedenen Koagulatorkonzentrationen verschieden lange Inkubationszeit möchte man dann mit der Beeinflussung der Keimbildungsgeschwindigkeit durch den Koagulator in Zusammenhang bringen.

II. Abhängigkeit des Adsorptionsrückgangs von Koagulatorkonzentration und Temperatur.

Wir haben die Versuche so angestellt, dass sie die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs von der Koagulatorkonzentration abzuleiten gestatten: mit ein und demselben Sol und bei derselben Temperatur Versuchsreihen mit drei verschiedenen Konzentrationen. Schon oben wurde erwähnt, dass die Geschwindigkeit in ungeheurem Masse mit der Konzentration ansteigt, unter Umständen ein Anstieg von 100% bei 10% Konzentrationszunahme, was, wenn man von dem Verhalten der Koagulationsgeschwindigkeit selbst absieht, fast ohne Beispiel ist.

Da bei den Versuchen der Farbstoff am Anfang praktisch vollständig adsorbiert wird, die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung also nicht bekannt ist, so ist es zweckmässig, die Geschwindigkeitskonstanten k mit den pro Gramm Adsorbens adsorbierten Mengen a in Beziehung zu setzen. Es zeigt sich, dass eine Gleichung:

$$k = \varkappa . a^p$$

die Abhängigkeit von der Konzentration gut wiederzugeben vermag;

Tabelle 18.

HgS-Sol + Neufuchsin (Tabelle 6—18).
$\varkappa = 0{\cdot}5314$; $p = 2{\cdot}77$.

a Millimol/Gramm Adsorbens	$k_2 . 10^6$ (beob.)	$k_2 . 10^6$ (ber.)
0·0108	1·9	1·9
0·0122	2·5	2·6
0·0138	3·9	3·7

Tabelle 19.

HgS-Sol + Auramin (Tabelle 9—11).
$\varkappa = 4381$; $p = 6{\cdot}855$.

a[1])	$k_2 . 10^6$ (beob.)	$k_2 . 10^6$ (ber.)
0·0358	0·52	0·53
0·0383	0·91	0·85
0·0433	1·9	2·0

Tabelle 20.

Schwefelsol + Neufuchsin (Tabelle 12—14).
$\varkappa = 36300$; $p = 6{\cdot}04$.

a Millimol/Gramm Adsorbens	$k_1 . 10^3$ (beob.)	$k_1 . 10^3$ (ber.)
0·0529	0·70	0·70
0·0549	0·91	0·89
0·0572	1·1	1·1

[1]) Da hier der Gehalt des Sols nicht bestimmt wurde, nahmen wir einfach als Einheit die Menge *HgS*, die im Versuchsvolumen enthalten war.

p hat grosse Werte — zwischen 2 und 7 — daher der starke Anstieg. In den Tabellen 18—20 sind einige Beispiele berechnet worden.

Was sich etwa über die Bedeutung dieser Beziehung zurzeit schon sagen lässt, wird zweckmässig erst im Zusammenhange mit der Koagulationsgeschwindigkeit vorgebracht.

Durch diese Erfahrungen über die Abhängigkeit des Adsorptionsrückgangs von der Koagulatorkonzentration verlieren einige Versuche von Freundlich und Schucht ihre Bedeutung, worauf schon in einem Zusatze zu der erwähnten Arbeit hingewiesen wurde. Dort wurde versucht, zu prüfen, ob umgewandelte Flocken den Adsorptionsrückgang bei einem frisch gefällten Sol beschleunigen, und ob man so die Autokatalyse unmittelbar erklären könne. Dies war tatsächlich der Fall. Aber es ist unmöglich, umgewandelte Flocken hinzuzufügen, ohne gleichzeitig die Farbstoffkonzentration zu verändern. Dies gilt ebensowohl, wenn man die umgewandelten Flocken in der Lösung zugibt, die mit ihnen im Gleichgewichte steht, als wenn man die Flocken abfiltriert und dann einträgt; denn auch im letztern Falle wird, wie früher[1]) beobachtet, Farbstoff von den Flocken an die farbstoffarme Flüssigkeit des frisch gefällten Sols abgegeben, dieser Farbstoff wird von den frisch gefällten Flocken adsorbiert und erhöht die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs. Es lässt sich also in dieser Weise nicht unterscheiden, ob man es mit einer Wirkung der bei Zusatz von umgewandelten Flocken vermehrten Keimzahl zu tun hat oder mit einer Wirkung der erhöhten Farbstoffkonzentration. Man könnte allerdings den Einwand erheben, dass vielleicht nachträglicher Zusatz von Farbstoff nicht ebenso wirkt wie Fällung mit einer grössern Farbstoffkonzentration. Da dieser Punkt später in einem andern Zusammenhange noch ausführlicher besprochen wird, so genüge es hier, zu sagen, dass ein derartiger Unterschied nicht besteht; die Versuche von Freundlich und Schucht sind also kein Beweis für die Einwirkung der umgewandelten Flocken.

Wir bemühten uns nun, wie hier gleich ausgeführt werden mag, auf anderem Wege nachzuweisen, dass eine Keimwirkung vorhanden ist, und dass sich die Umwandlungen von einer umgewandelten Flocke aus auf eine nicht umgewandelte fortpflanzt. So wurde versucht, ob Stoffe wie Gelatine und Saponin, die als Schutzkolloide dienen, durch die Hüllen[2]), die sie um die Flocken bilden, hemmen und dadurch die Notwendigkeit einer Berührung wahrscheinlich machen. Die Versuche

[1]) Siehe Freundlich u. Schucht, loc. cit.

[2]) Die Wirkung wäre wohl auch vorhanden, wenn nicht ausgemacht eine Um-

gelangen bei der Gelatine nicht einwandfrei, da stets Farbstoff von der nachträglich zugesetzten Gelatine von den Flocken verdrängt wurde, also die adsorbierte Farbstoffmenge nicht als gleich geblieben angesehen werden durfte. Beim Saponin war dies nicht der Fall; hier blieb die Lösung auch nach dem Zusatze des genannten Stoffs farblos, die an den Flocken vorhandene Farbstoffmenge also unverändert. Ganz unzweideutig trat eine Hemmung des Adsorptionsrückgangs durch das Saponin ein, wie aus zwei Versuchsreihen hervorging, von denen eine in den Tabellen 21 und 22 mitgeteilt ist. Die Konstante ist beim Saponin eindeutig um 35 % kleiner; und der Versuch ist auch insofern einwandfrei, als die Endwerte innerhalb der Fehlergrenze gleich sind. Im Vergleichsversuche Tabelle 21 wurde natürlich nach der Flockung statt 30 ccm Saponinlösung ebensoviel Wasser zugegeben.

Diese Versuche machen es jedenfalls sehr wahrscheinlich, dass die Hüllen von Saponin die gegenseitige Berührung der Flocken beeinträchtigen und dadurch den Adsorptionsrückgang hemmen. Sie werden

Tabelle 21.

$\Theta = 25°$. Gehalt des Sols 6·60 g i. L.
200 ccm Sol + 20 ccm Neufuchsinlösung + 30 ccm H_2O.
Gehalt der Neufuchsinlösung vor dem Verdünnen 0·9086 Millimol i. L.
Gehalt der Neufuchsinlösung nach dem Verdünnen 0·0727 Millimol i. L.
x_m [1]) = 0·17; $b_2 = 1·516$.

t	c	x	$1-x$	$k_2 \cdot 10^6$
65	prakt. 0	—	—	—
95	„ 0	—	—	—
125	„ 0	—	—	—
146	0·0004	—	—	—
173	0·0006	—	—	—
203	0·0019	0·107	0·893	2·5
250	0·0030	0·169	0·831	2·6
310	0·0048	0·270	0·730	2·7
400	0·0061	0·343	0·697	2·1
500	0·0098	0·551	0·449	2·2
590	0·0111	0·624	0·376	1·9
1492	0·0170	—	—	—
2045	0·0178	—	—	—
3297	0·0178 = Endwert	—	—	—
			Mittelwert	2·3

hüllung einträte, aber ein Teil der Oberfläche einer Flocke durch das Schutzkolloid in Beschlag genommen würde.

[1]) Maximumkurve zu flach für genaue Bestimmung von x_m. Willkürlich gleich 0·17 gesetzt (siehe Tabelle 1 und 2).

Tabelle 22.

$\Theta = 25°$. Sol dasselbe wie in Tabelle 21.
200 ccm Sol + 20 ccm Neufuchsinlösung + 30 ccm Saponinlösung.
Gehalt der Farbstofflösung vor und nach dem Verdünnen wie in Tabelle 21.
Gehalt der Saponinlösung nach dem Verdünnen 0·006 g i. L.
x_m [1]) = 0·17; b_2 = 1·516.

t	c	x	$1-x$	$k_2 \cdot 10^6$
65	prakt. 0	—	—	—
95	„ 0	—	—	—
125	„ 0	—	—	—
146	Spur rötlich	—	—	—
173	0·0004	—	—	—
203	0·0006	—	—	—
250	0·0016	0·088	0·912	1·4
310	0·0031	0·171	0·829	1·7
400	0·0043	0·238	0·762	1·4
500	0·0079	0·436	0·564	1·7
590	0·0096	0·530	0·470	1·5
1492	0·0169	—	—	—
2045	0·0181 = Endwert	—	—	—
3297	0·0179	—	—	—
				Mittelwert 1·5

in erfreulicher Weise dadurch ergänzt, dass auch C. L. Wagner[2]) bei der langsamen Hydrolyse des $FeCl_3$, die er auf einen Adsorptionsrückgang zurückführen konnte, Schutzkolloide wie Gelatine und Agar hemmend wirkten.

Zugunsten der Keimwirkung spricht nun auch der Umstand, dass bezüglich des zeitlichen Verlaufs des Adsorptionsrückgangs das Schwefelsol sich deutlich anders verhält als das HgS-Sol (siehe S. 437), und dass sich dieser Unterschied im mechanischen Zusammenhalt des Adsorbens wiederfindet; wie mehrfach schon betont, beim Schwefel die zähen Kugeln, die schliesslich in kristallinische Flocken zerfallen, beim HgS die von Anfang bis zum Ende gesonderten Flocken. Bei einer Keimwirkung müssten ja notwendig Verschiedenheiten im mechanischen Zusammenhalte Unterschiede im zeitlichen Verlaufe bedingen.

Was den Einfluss der Temperatur anbetrifft, so hatten schon die Versuche von Freundlich und Schucht für das System HgS-Sol + Neufuchsin ergeben, dass er sehr gross ist. Es gilt die bekannte Gleichung von Arrhenius:

[1]) Wie in Tabelle 21.

[2]) Wiener Monatshefte 34, 95 (1913); siehe auch Freundlich u. Schucht, loc. cit. S. 672.

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B,$$

wo A und B Konstanten sind, T die absolute Temperatur; A hatte den sehr hohen Wert von 13925. Wir haben diesen Versuch für das HgS-Sol nicht ausdrücklich wiederholt, wenigstens nicht mit einem und demselben Sol; aber auch bei Versuchen mit verschiedenen Solen konnten wir uns qualitativ immer wieder davon überzeugen, wie stark die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs mit der Temperatur ansteigt.

Wohl aber wurden mit dem Schwefelsol vergleichbare Versuchsreihen angestellt (Tabelle 14—16). Leider gelang von diesen der bei 0° (Tabelle 15) nicht völlig; wir hatten infolge zufälliger äusserer Umstände keine geeignete Schüttelvorrichtung und kamen nicht so weit — vielleicht eben weil unter diesen Bedingungen Keime und nicht umgewandelte Flocken nicht einander so reichlich berührten —, den Anstieg zu beobachten. Die beiden Versuchsreihen bei 25 und 30° genügen natürlich nicht, um die Arrheniussche Formel zu prüfen. Aber man kann die Konstanten A und B ausrechnen; sie ergeben sich zu $A = 14950$ und $B = 43{\cdot}343$.

Diesen Werten nach möchte man ohne weiteres annehmen, dass die Arrheniussche Formel gilt, und dass die Temperaturabhängigkeit von derselben Grössenordnung ist wie beim HgS-Sol. Zwischen 25 und 35° ist der sogenannte Temperaturkoeffizient für 10° etwa 5·1.

Berechnet man auf Grund der Arrheniusschen Formel die Geschwindigkeitskonstante für 0°, so ergibt sie sich zu 0·000011; ein $x = 0{\cdot}2$ hätte danach in etwa 17000 Minuten erreicht werden müssen (bei 25° wird es in etwa 150 Minuten erreicht). Die Zeit, über die wir den Versuch ausgedehnt hatten, hätte also genügen müssen, um den Anstieg erkennen zu lassen. Da er nicht beobachtet wurde, so dürften die andern obenerwähnten Umstände, unzureichendes Schütteln vor allem, an dem Misslingen Schuld sein.

III. Die Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs und der Koagulationsgeschwindigkeit.

Mit das auffallendste Ergebnis der Versuche von Freundlich und Schucht war, dass die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs so völlig der Koagulationsgeschwindigkeit glich. Durch unsere Versuche wird diese Ähnlichkeit noch weiter erhöht, so dass sie jetzt eigentlich für alle untersuchten Eigenschaften vorhanden ist. Wir haben folgende Punkte:

1. Beide Vorgänge verlaufen autokatalytisch, und zwar lässt sich vielfach auf beide eine Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = 2kt(1 + bx)(1 - x)$$

anwenden;

2. die Geschwindigkeit steigt sehr stark mit der Elektrolytkonzentration an, in beiden Fällen genügt eine Formel:

$$k = \varkappa a^p,$$

wo p meist zwischen 2 und 7 liegt;

3. die für gleiche Temperatur, aber verschiedene Konzentrationen geltenden Geschwindigkeitskurven sind weitgehend affin; d. h. die Konstante b in der erwähnten Differentialgleichung ist unabhängig von der Konzentration und damit auch der Wendepunkt[1]);

4. die Geschwindigkeit nimmt häufig stark mit steigender Temperatur zu; in der Arrheniusschen Gleichung hat die Konstante A vielfach hohe Werte (über 10000)[2]).

Es ist also wohl nicht zu bezweifeln, dass für beide Erscheinungen dieselben Gesetzmässigkeiten gelten, d. h. das Zusammentreten von Mikronen und Amikronen eines Sols zu gröbern Teilchen, die sich absetzen, vollzieht sich auf Zugabe eines Elektrolyten, bezüglich seiner zeitlichen Abhängigkeit ganz ebenso wie das Zusammentreten der ausgefällten Flocken zu noch gröbern (eventuell kristallinischen) Teilchen, wobei der adsorbierte Elektrolyt zum Teil wieder abgegeben wird.

Man möchte im ersten Augenblicke glauben, dass dies die Theorie der Koagulation entschieden vereinfachen müsste. Und doch ist dem — wenigstens vorläufig — nicht so, sondern es erhebt sich eine Reihe neuer Fragen, die wir auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen nur teilweise beantworten können.

---

[1]) Dies konnte bei der Koagulationsgeschwindigkeit von Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 97 (1913) eindeutig nachgewiesen werden. Unsere Versuche über den Adsorptionsrückgang sind leider nicht genau genug, um dies hier ebenso zuverlässig zeigen zu können. Aber wie schon oben S. 437—438 erwähnt, ändern sich sich die b-Werte weder bestimmt, noch regelmässig mit der Konzentration, so dass man sie als konstant annehmen darf. Und bildet man für verschiedene x-Werte das Verhältnis der Zeiten, so bleibt dies sehr nahe gleich (siehe z. B. Tabelle 17). Letzteres kann man auch an Werten erproben, die man z. B. aus Figur 1 ableiten kann.

[2]) Als fünfter Punkt könnte noch erwähnt werden, wenn auch hierüber noch nicht ausreichend quantitative Versuche vorliegen, dass Schutzkolloide die Koagulationsgeschwindigkeit wie die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs herabsetzen.

Der Zusammenhang zwischen Koagulationsgeschwindigkeit und Adsorptionsrückgang könnte verschiedener Art sein. Einmal könnte die Gleichartigkeit des Verlaufs daher rühren, dass der Adsorptionsrückgang irgendwie eine Folge der Koagulation ist. Es könnten z. B. die bei verschiedenen Koagulatorkonzentrationen gefällten Flocken verschieden sein, und diese Verschiedenheit könnte sich beim Adsorptionsrückgange äussern; eine andere Elektrolytkonzentration würde dann also auf den Adsorptionsrückgang nicht wirken, sondern nur insofern, als die Koagulation vorher anders (schneller oder langsamer) verlaufen ist. Koagulation und Adsorptionsrückgang könnten aber auch Erscheinungen gleicher Art sein, so dass das, was den einen Vorgang beeinflusst, den andern gleichfalls in demselben Sinne verändert.

Diese Frage lässt sich experimentell entscheiden. Im ersten Falle würde man vermuten, dass Flocken, die unter den gleichen Konzen-

Tabelle 23.

$\Theta = 25°$. Gehalt des Sols 7·603 g i. L.
200 ccm Sol + 20 ccm Neufuchsinlösung; nach 10 Min. 5 ccm H_2O.
Gehalt der Neufuchsinlösung vor dem Verdünnen 1·01 Millimol i. L.
Gehalt der Neufuchsinlösung nach dem Verdünnen 0·0898 Millimol i. L.
x_m[1]) = 0·285; b_2 = 2·326.

t[2])	c	x	$1-x$	$k_2 \cdot 10^6$
63	prakt. 0	—	—	—
117	„ 0	—	—	—
165	„ 0	—	—	—
225	0·0007	0·042	0·958	0·8
255	0·0016	0·100	0·900	1·4
285	0·0028	0·175	0·825	2·0
339	0·0051	0·319	0·681	2·5
393	0·0068	0·425	0·575	2·4
452	0·0096	0·600	0·400	2·6
515	0·0106	0·663	0·337	2·3
577	0·0128	0·800	0·200	2·4
1532	0·0143	—	—	—
2030	0·0160 = Endwert	—	—	—
3095	0·0155	—	—	—
			Mittelwert	2·0

[1]) Die Maximumkurve zur graphischen Bestimmung zu flach. Es wurde derselbe Wert wie in Tabelle 24 genommen auf Grund der Tatsachen (siehe S. 446), dass der Wendepunkt wahrscheinlich nur wenig von der Farbstoffkonzentration abhängt.

[2]) Das t wurde vom ersten Farbstoffzusatz an berechnet, dies ist in dieser Reihe wohl sicher richtig.

trationsbedingungen koaguliert wurden, auch einen gleich geschwinden Adsorptionsrückgang zeigen, unabhängig davon, ob etwa nachträglich noch Farbstoff hinzugefügt wurde. Im andern Falle würde man erwarten, dass nachträglich zugefügter Farbstoff genau so wirken müsste, wie wenn er von vornherein in grösserer Konzentration zur Fällung verwandt worden wäre; es käme ja nur darauf an, ob eine bestimmte Farbstoffmenge zu Anfang des Adsorptionsrückgangs anwesend ist, gleichgültig ob sie gerade die Koagulation hervorrief oder nicht. Die Versuchsreihen 23 und 24 ergeben nun unzweideutig, dass das letztere zutrifft: nachträglich zugesetzter Farbstoff wirkt genau so, wie wenn er von vornherein bei der Koagulation anwesend gewesen wäre, rascherer Anstieg des Adsorptionsrückgangs und höherer Endwert. Zum Glück wurde der nachträglich zugesetzte Farbstoff in Tabelle 24 noch vollständig absorbiert, so dass der Anfangszustand in der Lösung angenähert gleich ist. Damit kein Unterschied im Flüssigkeitsvolumen die Ergebnisse beeinträchtigte, wurde im Versuch Tabelle 23 statt der Farbstofflösung nachträglich entsprechend viel Wasser zugesetzt.

Tabelle 24.

$\Theta = 25°$. Gehalt des Sols 7·603 g i. L. Dasselbe Sol wie in Tabelle 23. 200 ccm Sol + 20 ccm Neufuchsinlösung; nach 10 Minuten 5 ccm derselben Neufuchsinlösung zugesetzt.

Gehalt der Neufuchsinlösung vor dem Verdünnen 1·01 Millimol i. L.
Gehalt der Neufuchsinlösung nach dem Verdünnen 0·112 Millimol i. L.

x_m[1]) = 0·285; b_2 = 2·326.

t[2])		c	x	$1-x$	$k_2 \cdot 10^6$	
63	(53)	Spur rötlich	—	—	—	—
117	(107)	prakt. 0	—	—	—	—
165	(155)	Spur rötlich	—	—	—	—
225	(215)	0·0033	0·121	0·870	2·2	(2·4)
255	(245)	0·0051	0·189	0·811	2·7	(2·9)
339	(329)	0·0124	0·461	0·539	3·5	(3·7)
393	(383)	0·0160	0·595	0·405	3·4	(3·6)
452	(442)	0·0180	0·669	0·331	3·0	(3·1)
515	(505)	0·0198	0·736	0·264	2·6	(2·7)
577	(567)	0·0230	0·855	0·145	2·7	(2·8)
1532	(1522)	0·0250	—	—	—	—
2030	(2020)	0·0264	—	—	—	—
3095	(3085)	0·0269 = Endwert	—	—	—	—
				Mittelwert	2·9	(3·1)

[1]) Graphisch bestimmt.

[2]) Auch hier vom ersten Farbstoffzusatz an berechnet. Die in Klammern stehenden Werte sind von dem nachträglichen Zusatze an gerechnet.

Aus diesen Versuchsreihen folgt nun auch zwingend, dass die oben (S. 442) erörterten Versuche von Freundlich und Schucht über die Wirkung nachträglich zugesetzter Keime nichts beweisen; nachträglich zugesetzter Farbstoff beschleunigt eben gleichfalls sehr stark.

Jedenfalls müssen wir also mit einer unmittelbaren Wirkung des Koagulators auch beim Adsorptionsrückgange rechnen. Wir kommen jetzt zu den Fragen: Woher rührt diese Wirkung des Koagulators, und wie ist der völlige Parallelismus zwischen Koagulationsgeschwindigkeit und Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs zu verstehen? Dabei erhebt sich ferner gleich die Schwierigkeit: Welchen Anteil haben elektrische Faktoren an beiden Erscheinungen? Obwohl wir zurzeit dies alles noch nicht eindeutig beantworten können, ist es doch zweckmässig, um weitern Versuchen den Weg zu bahnen, wenigstens zu versuchen, diesen Knäuel von Fragen zu entwirren und zu prüfen, in welcher Beziehung sie zueinander stehen.

Betrachten wir zunächst die Koagulationsgeschwindigkeit. Dass bei der Koagulation elektrische Faktoren eine wichtige Rolle spielen, ist durchaus sicher. Man weiss, dass auf Zusatz des Koagulators die Teilchen eines Sols entladen werden — ihre kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit nimmt ab —, und dass von einer bestimmten kleinen Ladung an die Beständigkeit des Sols gering wird[1]). Man weiss ferner, dass für den Fällungswert, durch den man bisher vor allem die Koagulation gekennzeichnet hat, Gesetze gelten, die man bei rein elektrischen Erscheinungen — der Beeinflussung der Elektroendosmose und Kataphorese durch Elektrolyte — wiederfindet. Was nun besonders auffallend ist: diese elektrischen Erscheinungen sind statisch, es stellt sich unter der gegebenen Elektrolytkonzentration eine bestimmte elektrische Ladung als Gleichgewichtszustand ein; irgendwelche zeitlichen Einflüsse sind nicht vorhanden. Wir müssen nun zusehen, wieso beim Fällungswert die zeitlichen Einflüsse offenbar so völlig zurücktreten, obwohl die Koagulation in so ausgesprochenem Masse ein Geschwindigkeitsvorgang ist.

Der Fällungswert ist bekanntlich das Mittel von zwei Konzentrationen, von denen die grössere in einer gewissen Zeit (meist 2 Stunden) vollständig fällt, während die kleinere dies nicht tut. Haben wir in Fig. 2 die Koagulationsgeschwindigkeitskurven bei verschiedener Koagulatorkonzentration, so entsprächen z. B. die Kurven *a* und *b* diesen beiden Konzentrationen. Scheinbar spielt nun auch die Zeit hierbei

[1]) Siehe die gleich noch zu erörternden Versuche von Powis [Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 186 (1914)].

eine Rolle, in Wirklichkeit ist dies aber vielleicht weniger der Fall; man erhält nämlich praktisch denselben Fällungswert[1]), wenn man statt zwei Stunden zehn Minuten als Wartezeit nimmt, und eine längere Zeit ist nur deshalb vorteilhaft, weil Zufälligkeiten beim Mischen u. dgl. weniger ins Gewicht fallen. Es kommt dies einfach daher, dass man den Fällungswert nicht wohl genauer als auf 10—20 % bestimmen kann; die Geschwindigkeit steigt aber dabei unter Umständen um 100—200 %. 10 Minuten oder 120 Minuten Wartezeit fallen also noch in den Fehlerbereich des Fällungswerts. Er bedeutet demgemäss, streng genommen, diejenige Konzentration, bei der die Koagulation einigermassen rasch und vollständig von statten geht, bei der man eben in das Gebiet der Kurven um Kurve *a* in Fig. 2 herum gelangt. Wahrscheinlich gehört nun hierzu, wie oben erwähnt, dass die Kolloidteilchen bis auf einen bestimmten kleinen Betrag entladen sind, und der Fällungswert ist danach einfach diejenige Elektrolytkonzentration, durch die die Ladung um einen gegebenen gleichen Betrag verkleinert wird.

Bei den oben erwähnten Erscheinungen der Beeinflussung der Elektroendosmose und Kataphorese durch Elektrolyte vergleicht man nun nichts anderes als unmittelbar die Konzentrationen, die die Ladung der Kapillarenwand, bzw. der Teilchen um einen bestimmten Betrag verkleinern, und es wird so ohne weiteres begreiflich, dass für diese Vorgänge dieselben Gesetzmässigkeiten (Einfluss der Wertigkeit der Ionen, der Adsorbierbarkeit der organischen Ionen u. a. m.) gelten wie für den Fällungswert. Die von Freundlich[2]) entwickelte Theorie aller dieser Erscheinungen, vor allem die des Fällungswerts, die auf die rein statische Adsorption zurückgeht, dürfte also weitgehend zu Recht bestehen bleiben.

Der elektrische Anteil und der statische Charakter des Fällungswerts werden hierdurch also verständlich. Aber man erfährt so gar nichts über die Koagulationsgeschwindigkeit. Wird diese auch unmittelbar durch die elektrischen Faktoren bestimmt oder nur mittelbar etwa derart, dass die Teilchen mehr oder minder entladen sein müssen, ehe die auch von andern Umständen abhängige Koagulation ihren zeitlichen Verlauf nehmen kann?

[1]) Siehe z. B. Freundlich und Pape, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 458 (1914).

[2]) Siehe Kolloidzeitschr. **1**, 321 (1907); Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 385 (1910); Freundlich u. Schucht, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 641 (1913); von Elissafoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 385 (1912); siehe auch Kruyt, Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 1914, 252 u. 260, der einige bemerkenswerte quantitative Folgerungen aus diesem Zusammenhang hat ziehen können.

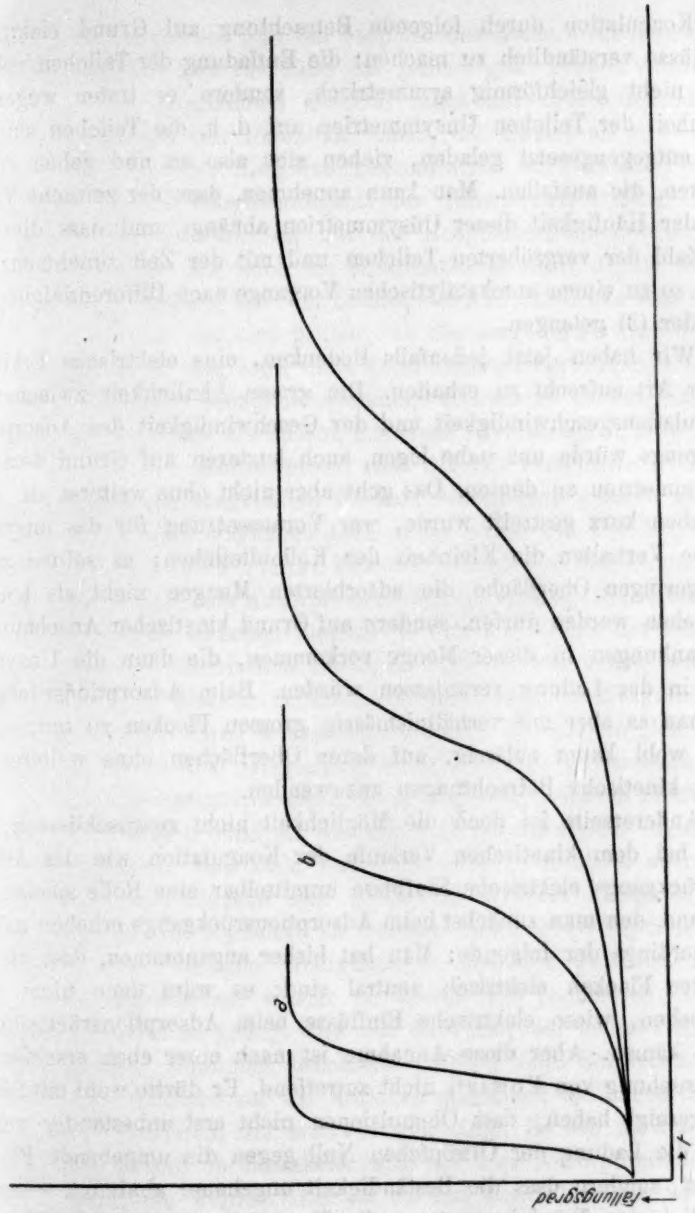


Fig. 2.

Freundlich und Ishizaka[1]) wie auch Paine[2]) standen früher auf dem ersten Standpunkte und suchten auch den zeitlichen Verlauf

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 118 (1913).
[2]) Kolloidchem. Beihefte **4**, 24 (1912).

der Koagulation durch folgende Betrachtung auf Grund elektrischer Einflüsse verständlich zu machen: die Entladung der Teilchen vollzieht sich nicht gleichförmig symmetrisch, sondern es treten wegen der Kleinheit der Teilchen Unsymmetrien auf, d. h. die Teilchen sind zum Teil entgegengesetzt geladen, ziehen sich also an und geben gröbere Flocken, die ausfallen. Man kann annehmen, dass der zeitliche Verlauf von der Häufigkeit dieser Unsymmetrien abhängt, und dass diese mit der Zahl der vergröberten Teilchen und mit der Zeit zunehmen; man kann so zu einem autokatalytischen Vorgange nach Differentialgleichung (2) oder (3) gelangen.

Wir haben jetzt jedenfalls Bedenken, eine elektrische Erklärung dieser Art aufrecht zu erhalten. Die grosse Ähnlichkeit zwischen der Koagulationsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs würde uns nahe legen, auch letzteren auf Grund derartiger Unsymmetrien zu deuten. Das geht aber nicht ohne weiteres an. Denn, wie eben kurz gestreift wurde, war Voraussetzung für das unsymmetrische Verhalten die Kleinheit der Kolloidteilchen; es sollten wegen der geringen Oberfläche die adsorbierten Mengen nicht als konstant angesehen werden dürfen, sondern auf Grund kinetischer Anschauungen Schwankungen in dieser Menge vorkommen, die dann die Unsymmetrien in der Ladung veranlassen würden. Beim Adsorptionsrückgange hat man es aber mit verhältnismässig grossen Flocken zu tun, und es wäre wohl kaum zulässig, auf deren Oberflächen ohne weiteres derartige kinetische Betrachtungen anzuwenden.

Andererseits ist doch die Möglichkeit nicht auszuschliessen, dass auch bei dem kinetischen Verlaufe der Koagulation wie des Adsorptionsrückgangs elektrische Einflüsse unmittelbar eine Rolle spielen. Ein Einwand, den man zunächst beim Adsorptionsrückgange erheben möchte, ist allerdings der folgende: Man hat bisher angenommen, dass die ausgefällten Flocken elektrisch neutral sind; es wäre dann nicht recht einzusehen, wieso elektrische Einflüsse beim Adsorptionsrückgange in Frage kämen. Aber diese Annahme ist nach einer eben erschienenen Untersuchung von Powis[1]) nicht zutreffend. Er dürfte wohl mit Sicherheit gezeigt haben, dass Ölemulsionen nicht erst unbeständig werden, wenn die Ladung der Öltröpfchen Null gegen die umgebende Flüssigkeit ist, sondern dass die Beständigkeit ungeheuer abnimmt, wenn das Potential der Tröpfchen gegen die Umgebung etwa $\pm 0{\cdot}03$ Volt beträgt. Worauf diese merkwürdige Tatsache beruht, und wie sie zu erklären ist, steht noch dahin; aber bei der völligen Ähnlichkeit im Ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 186 (1914).

halten dieser Emulsionen und der Suspensionskolloide muss man durchaus damit rechnen, dass für diese das gleiche gilt. Daraus würde aber folgen, dass die ausgefällten Flocken nicht notwendig neutral sind, sondern sie müssten nur Potentiale haben, die kleiner als $\pm 0{\cdot}03$ Volt sind; bei verschiedener Koagulatorkonzentration wäre dieses Potential verschieden, und die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs könnte sich nach denselben Gesetzen mit der Koagulatorkonzentration, bzw. der Ladung ändern, wie auch die Koagulationsgeschwindigkeit mit der Koagulatorkonzentration, bzw. der Ladung der Kolloidteilchen sich ändert.

Wir bemühten uns, zu prüfen, ob die ausgefällten *HgS*-Flocken eine Ladung haben und etwa diese beim Adsorptionsrückgange ändern. Grob makroskopische Kataphoreseversuche führten zu keinem Ergebnis; es wäre aber zweifellos erwünscht, mit einer zuverlässigern, etwa mikroskopischen Methode nachzuweisen, dass die mit verschiedenen Koagulatorkonzentrationen ausgefällten Flocken verschieden geladen sind.

Man muss aber vielleicht auch noch ferner mit der Möglichkeit rechnen, dass nichtelektrische Faktoren ebenfalls bei der Koagulationsgeschwindigkeit und dem Adsorptionsrückgange wichtig sind. Eine Reihe von Erscheinungen sprechen hierfür. So ist es z. B. bei der unspezifischen Natur der elektrischen Einflüsse nicht zu verstehen, wieso die Eigenschaften der Flocken deutlich von der Natur des Koagulators abhängen, auch wenn deren Konzentration derart ist, dass sie gleich rasch koagulieren. Es ist u. a. gelegentlich erwähnt worden[1]), dass beim As_2S_3-Sole die mit einwertigen, anorganischen Kationen gefällten Flocken viel grösser, aber lockerer sind als die mit mehrwertigen oder organischen Kationen gefällten, die klein und dicht sind. Vor allem aber unterscheiden sich die Flocken sehr wesentlich in ihrer Fähigkeit, durch Auswaschen wieder peptisiert zu werden. Beim $Fe(OH)_3$-Sole lassen sich die mit einwertigen, anorganischen Anionen gefällten Flocken glatt durch Auswaschen wieder zu einem Sole peptisieren, bei einwertigen organischen gelingt dies nur teilweise, bei mehrwertigen gelingt es nicht[2]). Ähnliches beschreibt Odén[3]) beim Schwefelsole, nur dass es dort besonders auf die Kationen ankommt; die einwertigen gestatten das Peptisieren, die mehrwertigen nicht. Es soll noch auf diese Erscheinung gerade im Zusammenhang mit dem Adsorptionsrückgange näher eingegangen werden. Hier ist sie nur angeführt, um zu zeigen, dass derartige Unterschiede rein elektrisch wohl nicht zu erklären sind.

[1]) Siehe Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 156 (1903).
[2]) Linder u. Picton, Journ. Chem. Soc. **87**, 1906 (1905).
[3]) Loc. cit. S. 157.

Welcher Art diese nichtelektrischen Einflüsse sind, lässt sich vorerst schwer allgemein sagen. Nur das dürfte sicher sein, dass es sich um dieselben Faktoren handelt, wie sie für die Bildungsformen fester Niederschläge massgebend sind, wie sie also z. B. auch für die Form fester Metallniederschläge bei der Elektrolyse, für die Bildung von Metallspiegeln u. a. m. in Frage kommen. Es gehören dazu die Einflüsse, die die Koagulatoren und ihre Adsorption auf die Geschwindigkeit der Keimbildung und Kristallisation, auf die Anordnung der Keime und die kleinsten Flocken ausüben. Wahrscheinlich werden von dem Anfangszustande, den das Teilchen eines Sols zunächst hat, bis zu einem beständigsten Endzustande — etwa einem grössern Kristalle — eine Reihe mehr oder minder labiler Zwischenstufen durchlaufen; der Endzustand für die Koagulation wären z. B. so grosse Flocken, dass die Schwere die Brownsche Bewegung überwiegt. Diese bleiben in manchen Fällen lange weitgehend unverändert, in andern verwandeln sie sich erst in dichtere, gröbere Flocken, dann in kleine Kristalle, schliesslich in grössere Kristalle. Bei allen diesen Umwandlungen dürften dieselben Faktoren in Betracht kommen, also Keimbildungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit, Anordnung der kleinsten Flocken zueinander, alles beeinflusst durch die Koagulation.

Wie dieser nichtelektrische Einfluss der Koagulatoren auf die Koagulationsgeschwindigkeit und den Adsorptionsrückgang zustande kommt, lässt sich vorerst sehr schwer vorstellen. Man kann natürlich an Katalysen denken, etwa die des NH_3 auf die Umwandlung von amorphem Schwefel in kristallinischen[1]) u. a. m., ohne aber damit etwas leichter Greifbares gewonnen zu haben.

Kaum minder rätselhaft ist der ungeheure Anstieg der Koagulationsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs mit der Koagulatorkonzentration. Bei dem Adsorptionsrückgange könnte man sich allerdings vielleicht folgendes Bild von dieser Wirkung machen: nach den Versuchen auf S. 447 u. folg. wird nachträglich zugesetzter Farbstoff von den Flocken adsorbiert und beschleunigt dann den Rückgang stark. Man muss nun wohl annehmen, dass, wenn etwa ein Teil der Flocken sich umgewandelt und Farbstoff abgegeben hat, dieser von den nicht umgewandelten Flocken aufgenommen wird und deren Umwandlung beschleunigt. Dieser Umstand führt zunächst gleichfalls zu einem autokatalytischen Verlaufe des Vorgangs — nicht bloss die oben auf S. 442 u. folg. besprochene Keimwirkung, die man aber kaum entbehren kann —, und er ist vielleicht die Ursache, dass der Wende-

[1]) Siehe Smith u. Carson, Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 691 (1907).

punkt, den man auf Grund der Keimwirkung eher in der Mitte des Gesamtverlaufs suchen möchte, so auffallend dicht am Anfange liegt. Dann aber hängt auch der starke Anstieg möglicherweise hiermit zusammen. Die unmittelbare Beschleunigung der Umwandlung einer HgS-Flocke durch den adsorbierten Farbstoff ist vielleicht einfach der adsorbierten Menge proportional. Dadurch, dass der abgegebene Farbstoff von den nicht umgewandelten Flocken aufgenommen wird, und deren Umwandlung weiter beschleunigt, ist die wirklich bei einer gegebenen Farbstoffkonzentration gefundene Geschwindigkeit viel grösser als die unmittelbar in Rechnung zu setzende Beschleunigung im Anfangszustand. Und dieser Umstand kommt noch deshalb in verstärktem Masse in Frage, weil je grösser die von vornherein adsorbierte Farbstoffmenge, um so grösser auch die jeweils von den erstumgewandelten Flocken abgegebene Menge, und um so beträchtlicher ihre weiter befördernde Wirkung ist.

Aber für die ebenso starke Abhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit von der Koagulatorkonzentration hat man zunächst hierdurch nichts gewonnen. Man müsste denn annehmen, dass auch während der Koagulation eine Rückgabe von Koagulator statthat. Es ist dies kaum unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass bei der gleich noch zu erwähnenden, langsamen Hydrolyse (z. B. der des $FeCl_3$) ein Adsorptionsrückgang bei der Umwandlung amikronischer Teilchen in die etwas gröbern (aber doch noch amikronischen) Teilchen eines $Fe(OH)_3$-Sols angenommen wird. Aber nachgewiesen hat man einen solchen Rückgang bei der Koagulation selbst unseres Wissens noch nicht.

So unvollkommen diese Betrachtungen auch sind, sie zeigen wohl, wo man den Hebel anzusetzen, und auf welche Zusammenhänge man zu achten hat.

IV. Erscheinungen, die sich auf den Adsorptionsrückgang, bzw. die Koagulationsgeschwindigkeit zurückführen lassen.

Es gibt nun eine ganze Reihe von Erscheinungen, die sich mit der Koagulationsgeschwindigkeit, bzw. dem Adsorptionsrückgange verknüpfen lassen und durch sie verständlich werden.

Da ist die schon berührte Erscheinung, dass je nach der Natur des Koagulators die ausgefällten Flocken sich wieder peptisieren lassen oder nicht. So ist dies beim positiven $Fe(OH)_3$-Sol für einwertige anorganische Anionen möglich, nicht oder kaum für organische und für höherwertige Anionen. Es beruht dies wohl sicher darauf, dass bei den genannten einwertigen Ionen, für die die Fällung umkehrbar ist, nur

lockere Flocken gebildet werden, die die ursprünglichen Teilchen unverschmolzen und nur aneinander gelagert enthalten; beim Auswaschen wird der adsorbierte Koagulator entfernt, die Teilchen laden sich wieder auf — wohl gemäss einer Lösungstension der Ionen, die sie abspalten können[1]) —, stossen sich gegenseitig ab, und die Flocken verteilen sich wieder. Dagegen veranlassen die höherwertigen und organischen Ionen, für die die Fällung mehr oder minder nichtumkehrbar ist, eine raschere Vergröberung der Flocken, wobei die ursprünglichen Teilchen verschmelzen, sie gar kristallinisch werden, und beim Auswaschen ist ein Peptisieren in der beschriebenen Weise nicht mehr möglich. Bei den stark wasserhaltigen Flocken, wie denen der Hydroxyde, gehört vielleicht auch eine durch den Koagulator bedingte Wasserentziehung zu den nichtelektrischen Faktoren, die oben S. 454 erwogen wurden.

Unter diesen Umständen ist es auch zweifellos unzweckmässig, auf Grund des Verhaltens bei der Koagulation umkehrbare und nichtumkehrbare Sole zu unterscheiden. Bei einem und demselben Sole ist die Fällung je nach der Natur des Koagulators umkehrbar oder nichtumkehrbar, ja es ist sogar z. B. nicht ausgeschlossen, dass man etwa bei tiefer Temperatur und kleiner Geschwindigkeit des Gröberwerdens der Flocken eine umkehrbare Fällung erzielen kann mit einem Koagulator, der bei höherer Temperatur nichtumkehrbar flockt.

Vielleicht beruht weiter die bisweilen[2]) hervorgehobene Tatsache, dass bei der Koagulation anscheinend nicht immer das eine Ion adsorbiert wird, darauf, dass das betreffende Ion nachträglich durch einen raschen Adsorptionsrückgang wieder abgegeben wird, und sich daher seine anfängliche Adsorption nicht mehr nachweisen lässt.

Dann haben wir eine Reihe von Fällen gefunden, bei denen ein Adsorptionsrückgang vorliegt oder eine ihm sehr ähnliche Erscheinung. Barger[3]) hat das Vorhandensein einer grossen Zahl organischer Stoffe nachgewiesen, die sich mit Jod blau färben. Bei einigen von diesen geht dies unter folgenden Bedingungen vor sich: Die Stoffe sind in Wasser sehr schwer löslich, löslich in Alkohol. Giesst man eine alkoholische Lösung derselben in Wasser, so scheidet sich der Stoff erst amorph aus, um mit der Zeit kristallinisch zu werden. Nimmt man statt des reinen Wassers eine verdünnte Jodlösung, so färben sich die

[1]) L. Michaelis, Dynamik der Oberflächen S. 49 u. folg. Freundlich und v. Elissafoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 410 (1912).

[2]) Michaelis, Pincussohn u. Rona, Biochem. Zeitschr. **6**, 1 (1907).

[3]) Barger u. Field, Journ. Chem. Soc. **101**, 1394 (1912) und demnächst erscheinende Untersuchungen.

zuerst entstehenden amorphen Flocken tiefblau. Beim Kristallinischwerden im Laufe der Zeit entfärben sie sich, geben also das Jod wieder ab. Wir möchten kaum bezweifeln, dass diese Rückgabe des Jods nach den Gesetzmässigkeiten des Adsorptionsrückgangs verläuft.

Übrigens kann man bei diesem Systeme auch wie in unsern Fällen die erste Stufe des Vorgangs erzielen, d. h. ein Sol und dessen Koagulation. Wählt man die Lösung des betreffenden Stoffs genügend verdünnt, bzw. die wässerige Jodlösung in hinreichendem Überschusse, so bekommt man eine blaue Lösung, die sich als negatives Suspensionskolloid verhält und unter dem Einflusse der Kationen koaguliert wird. Die ausgefällten blauen Flocken zeigen natürlich auch Entfärbung, also Adsorptionsrückgang.

Etwas anderer Art ist das zweite Beispiel. Bogojawlenski[1]) und dann auch von Pickardt[2]) beschreiben folgende Erscheinung: lässt man eine unterkühlte Schmelze (z. B. von Benzophenon) die einen Fremdstoff (etwa Azobenzol oder dgl.) gelöst enthält, in einem Röhrchen kristallisieren, so besteht der Röhreninhalt zunächst aus einer fein-kristallinischen Masse, die den Fremdstoff sehr gleichmässig verteilt enthält; beim Azobenzol z. B. ist dies ohne weiteres aus der gleichmässigen Gelbfärbung zu erkennen. Nach einiger Zeit aber sammelt sich an den beiden Enden des Röhrchens ein gelber Tropfen, und das Benzophenon ist viel grobkristallinischer und weniger gefärbt. Wir möchten annehmen, dass das Azobenzol an der Grenzfläche der feinen Kristalle zuerst adsorbiert ist — oder nur die feinen Zwischenräume zwischen ihnen erfüllt? — dass es dann beim Gröberwerden der Kristalle frei gegeben und nach aussen herausgepresst wird; wir halten die Ähnlichkeit der Erscheinung mit der oben S. 430 beschriebenen, dass aus der amorphen Schwefelkugel der Farbstoff herausgepresst zu werden scheint, für recht gross.

Schon Freundlich und Schucht[3]) haben darauf hingewiesen, dass der von ihnen beschriebene Adsorptionsrückgang völlig in seinem Gehaben dem von C. L. Wagner[4]) geforderten Adsorptionsrückgange entspricht, mit dessen Hilfe er den eigentümlichen Verlauf der Hydrolyse des $FeCl_3$ zu erklären vermochte. Einen weitern ähnlichen Fall fanden wir bei der von Lind und Bliss[5]) untersuchten Hydrolyse des Kaliumruthenochlorids, die wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$K_2RuCl_5 + 2H_2O = Ru(OH)_2Cl + 2HCl + 2KCl$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 598 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 48 (1903).
[3]) Loc. cit. S. 417.
[4]) Loc. cit. S. 444.
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 868 (1909).

verläuft. Das Endprodukt $Ru(OH)_3Cl$ dürfte fast zweifellos als kolloid gelöst angesehen werden, wenn auch der eindeutige Nachweis hierfür noch nicht erbracht wurde. Der Verlauf der Hydrolyse ist wiederum autokatalytisch, und es liess sich zeigen, dass nachträglicher Zusatz von $Ru(OH)_3Cl$ beschleunigend wirkt. Lind und Bliss berechnen das Stück der Reaktionskurve um den Wendepunkt herum einfach als Gleichung nullter Ordnung $\frac{dx}{dt} = k$, betrachten sie also als gerade Linie; dies lässt sich übrigens, wie auf S. 440 bemerkt wurde, auch ohne weiteres in unsern Versuchen beim Adsorptionsrückgange vom Schwefelsol vor allem durchführen. Der Temperaturkoeffizient ist wiederum sehr hoch, und wie uns eine eigene Durchrechnung überzeugte, gilt die Arrheniussche Formel ausgezeichnet. Tabelle 25 enthält diese Ergebnisse.

Tabelle 25.

Langsame Hydrolyse des K_2RuCl_5.

$A = 18240$; $B = 39{\cdot}13$.

	T	k (beob.)	k (ber.)
22°	295	0·00318	0·00318
25	298	0·00498	0·00499
30	303	0·0104	0·0104

Das A ist wiederum über 10000, zwischen 32 und 42° wäre der Temperaturkoeffizient 4·3. Also Punkt für Punkt die beste Übereinstimmung mit unsern Versuchen über den Adsorptionsrückgang, so dass man nicht daran zweifeln möchte: wie im Falle des $FeCl_3$ gibt das erst äusserst fein verteilte $Ru(OH)_3Cl$ allmählich die HCl an die Lösung zurück, während es selbst gröber wird.

Was schliesslich die Temperaturabhängigkeit der Koagulation anbetrifft, so gilt in dem einzigen quantitativ untersuchten Falle[1]) des $Al(OH)_3$-Sols für die Abhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit von der Temperatur die Arrheniussche Formel, aber der Anstieg ist kein sehr grosser: das A in der Arrheniusschen Gleichung hat einen Wert von etwa 4500, pro 10° also einen Temperaturkoeffizient von 1·7. Dies steht in einem gewissen Gegensatze zur Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs, bei der in den bisher untersuchten Fällen der Anstieg hoch war, das A weit über 10000, der sogenannte Temperaturkoeffizient über 4. Ob allgemein die Koagulationsgeschwindigkeit einen kleinern Temperaturkoeffizienten hat, kann erst weitere Erfahrung lehren. Vielfach scheint er tatsächlich klein zu sein. Dafür spricht, dass man viele wässerige Sole bei 100° eindampfen kann, ohne dass sie ausfallen, und dass der Fällungswert, soweit man ihn in dieser Hinsicht untersucht hat, sich wenig mit der Temperatur zu ändern scheint. Hierbei spielt allerdings wohl der Umstand noch eine Rolle, dass die

[1]) Miyazawa, Journ. Chem. Soc. Tokio **33**, 1210 (1912); siehe auch Freundlich u. Schucht, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 676 (1913).

Adsorption des Koagulators meist mit steigender Temperatur abnehmen wird; dies muss gleichfalls eine Verringerung der Temperaturabhängigkeit bedingen.

Bei andern Solen ist vielleicht doch auch ein sehr grosser Temperaturkoeffizient der Koagulationsgeschwindigkeit vorhanden. Dies möchten wir z. B. für die von Svedberg[1]) untersuchten Metallsole in organischen Dispersionsmitteln annehmen. Bei ihnen beobachtete er eine kritische Flockungstemperatur, d. h. während sie bei niedrigern Temperaturen beständig waren, flockten sie beim Erwärmen oft bei einer ziemlich scharf bestimmten Temperatur aus. Wir möchten dies einfach damit erklären, dass diese Sole einen grossen Temperaturkoeffizienten der Koagulationsgeschwindigkeit haben; man gelangt deshalb beim Erwärmen bald in ein kritisches Temperaturgebiet, in dem die Koagulation sehr rasch von statten geht. Im Einklang mit dieser Auffassung steht die Tatsache, dass diese kritische Fällungstemperatur stark von Verunreinigungen abhängt; es ist ja auch die Koagulationsgeschwindigkeit sehr empfindlich gegen kleine Veränderungen in der Konzentration des Koagulators und deshalb wohl auch allgemein — bei nichtwässerigen Solen — gegen Konzentrationsänderungen irgend eines Fremdstoffs.

V. Einige weitere experimentelle und theoretische Ergebnisse.

Bei diesen Versuchen sind nebenbei einige Ergebnisse erzielt worden, die kurz besprochen zu werden verdienen.

Es handelt sich u. a. immer wieder dabei um Messungen der Koagulatormengen, die ein Sol beim Fällen adsorbiert. Die Konzentration der verdünntesten Lösung, die zum Koagulieren benutzt wurde (also z. B. in Tabelle 3, 6 und 12), kann ohne weiteres als diejenige Konzentration angesehen werden, die dem Fällungswerte entspricht, d. h. als diejenige kleinste Konzentration, die noch völlig fällt. Denn es wurde, um den Abstand zwischen den von uns benutzten Versuchskonzentrationen möglichst gross zu machen, stets auch die kleinste Konzentration angewandt, die eben noch flockte.

Berechnet man nun die vom *HgS* adsorbierten Mengen Neufuchsin, so ergibt sich aus Tabelle 3 ein Wert von $a = 0{\cdot}012$, aus Tabelle 6 ein Wert von 0·011 — das sind Millimol Neufuchsin pro Gramm *HgS*. Diese Werte liegen denen recht nahe, die Freundlich und Schucht[2]) ebenfalls für die beim Fällungswert adsorbierten Mengen beim *HgS*-Sol gefunden haben: für Neufuchsin 0·008, für die verwandten Farbstoffe Auramin 0·011 und Methylenblau 0·007. Wir möchten hieraus folgern, dass man bei der von uns benutzten Herstellungsweise der Sole Präparate erzielt, die sich bezüglich ihres Adsorptionsvermögens nur wenig unter-

[1]) Studien zur Lehre von den kolloidalen Lösungen Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsala, Ser. IV, Vol. 2, Nr. 1, vor allem S. 110—124.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 655 (1913).

scheiden. Es bestätigt dies die Ergebnisse von Freundlich und Schucht, die gleichfalls mit einer grössern Zahl von *HgS*-Solen vergleichend gearbeitet haben. Die vom Schwefel im Schwefelsol adsorbierte Menge Neufuchsin ist merklich grösser; aus Tabelle 12 berechnet sich ein $a = 0{\cdot}051$.

Wir haben noch gar nicht die weitere Frage erörtert, wie gross eigentlich der Adsorptionsrückgang ist, wie viel von der adsorbierten Menge an die Lösung zurückgegeben wird. Bei den Versuchen mit dem *HgS*-Sol lässt sich dies verhältnismässig leicht berechnen, da ja die Flocken gleichmässig verteilt bleiben und so auch bei der Probenahme entnommen werden. Wenn man also auch das hierbei entfernte Flüssigkeitsvolumen und die Flockenmenge nicht genau kennt, so darf man doch annehmen, dass das Verhältnis der beiden praktisch das gleiche ist, wie es am Anfange war. Erschwert wird die Berechnung nur dadurch, dass nach dem, was auf S. 420 auseinander gesetzt wurde, der Endwert der Konzentration selbst nicht sehr sicher ist. Es ist deshalb kaum zweckmässig, etwa eine Adsorptionsisotherme zu prüfen. Tabelle 26 lässt erkennen, um welche Änderungen es sich hierbei handelt, es sind die Ergebnisse von Tabelle 6—8 zur Berechnung benutzt.

Tabelle 26.

HgS-Sol und Neufuchsin.

Konzentration in der Lösung nach dem Adsorptionsrückgange	Adsorbierte Menge nach dem Adsorptionsrückgange	Adsorb. Menge a vor dem Adsorptionsrückgange	Abnahme der adsorbierten Menge in %
0·0284	0·0074	0·0108	31
0·0310	0·0085	0·0122	30
0·0431	0·0088	0·0138	36

Die verhältnismässig geringe Abnahme von etwa 30 % deutet wohl darauf hin, dass die umgewandelten *HgS*-Flocken doch noch wenig kristallinisch sind; gut ausgebildete Kristalle würden wahrscheinlich weniger Farbstoff adsorbiert zurückhalten.

Beim Schwefelsol ist die Berechnung weniger einfach. Hier werden ja (siehe S. 440) die Flocken nicht gleichförmig entfernt, sondern die Schwefelkugeln bleiben in der Lösung; das Verhältnis von Flüssigkeit zu Adsorbens ändert sich. Man muss das Volumen der entnommenen Proben kennen und kann dann, da man die Konzentrationen derselben weiss, die gesamte entzogene und damit auch die am Adsorbens verbleibende Farbstoffmenge berechnen. Tabelle 27 enthält die Ergebnisse aus Tabelle 12—14.

Tabelle 27.

Schwefelsol und Neufuchsin.

Konzentration in der Lösung nach dem Adsorptionsrückgange	Adsorbierte Menge nach dem Adsorptionsrückgange	Adsorb. Menge a vor dem Adsorptionsrückgange	Abnahme der adsorbierten Menge in %
0·0558[1])	0·036	0·051	29
0·0635	0·033	0·053	38
0·0668	0·031	0·053	42

[1]) Dieser Versuch ist nicht ganz zuverlässig, da hier noch, ehe der Endwert völlig erreicht war, die Schwefelkugeln zerfielen, und etwas Schwefel mit den letzten Probenahmen entfernt wurde; da man nicht wusste, um welche Mengen es sich dabei

Der Adsorptionsrückgang ist hier anscheinend im allgemeinen grösser als beim *HgS*-Sol. In einer andern, oben S. 431, nur erwähnten, nicht ausführlich mitgeteilten Versuchsreihe war er noch beträchtlicher; nach dem Adsorptionsrückgange war die adsorbierte Menge[1]) 0·0741, vorher 0·152, also ein Rückgang von 51 %.

Übrigens ergibt sich aus diesen Erfahrungen am Schwefel wiederum[2]), dass ein Stoff, wenn amorph, mehr adsorbiert, als wenn kristallinisch.

Aus diesen Versuchen möchten wir noch eins folgern. Man vergegenwärtige sich: fast die ganze Menge Farbstoff wird in wenigen Minuten von einer kleinen Menge Schwefel der Lösung entzogen; von diesem Farbstoff wird aber dann ein beträchtlicher Anteil (30—50 %) in wenigen Stunden an die Lösung zurückgegeben. Ist es irgendwie wahrscheinlich, dass dieser Farbstoff in fester Lösung im Schwefel vorhanden war und an irgend einer Stelle endliche Strecken durch Diffusion zurücklegen musste? Wir glauben nein. Nur eine Anhäufung an der Oberfläche von Flocken und ein Entfernen, wenn die Flocken ihre Eigenschaften und Oberflächengrösse verändern, machen eine so rasche Entbindung des Farbstoffs verständlich. Diese Versuche sprechen also zugunsten der Theorie, dass die Adsorption auf Oberflächenverdichtung beruht.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs gemessen am *HgS*-Sol mit Neufuchsin und Auramin als Koagulatoren und am Schwefelsol mit Neufuchsin allein.

2. In allen Fällen war der Verlauf ausgesprochen autokatalytisch. Beim *HgS*-Sol liess er sich wie bei den frühern Versuchen von Freundlich und Schucht durch eine Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = 2k_2 t(1 + b_2 x)(1 - x),$$

oder auch:

$$\frac{dx}{dt} = 2k_3 t(1 + b_3 x)(1 - x)^2$$

wiedergeben, beim Schwefelsol dagegen eher durch eine Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1 + b_1 x)(1 - x).$$

---

handelte, wurden sie einfach vernachlässigt, wodurch aber das Ergebnis etwas gefälscht ist.

[1]) Da hier der Gehalt des Schwefelsols nicht bestimmt wurde, mussten wir uns mit relativen Werten begnügen. Die Zahlen beziehen sich auf die Adsorption durch eine Schwefelmenge, die in einem Liter der Mischung Schwefelsol + Neufuchsin enthalten ist.

[2]) Siehe Freundlich u. Schucht, Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 675 (1913).

3. Auch äusserlich unterschied sich das Schwefelsol in seinem Verhalten von dem *HgS*-Sol; das *HgS* blieb während des ganzen Vorgangs als Flocken verteilt in der Flüssigkeit, der Schwefel dagegen ballte sich zunächst zu zähen Kugeln zusammen, die erst gegen Ende des Verlaufs in mehr kristallinische, schlecht benetzbare Flocken zerfielen.

4. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs von der Farbstoffkonzentration ist auffallend gross: die Konstante k wächst unter Umständen um 100 % bei einer Konzentrationszunahme von 10 %. Die Abhängigkeit lässt sich durch eine Gleichung:

$$k = \varkappa a^p$$

ausdrücken; hier ist a die vom Adsorbens adsorbierte Farbstoffmenge, $\varkappa$ und p sind Konstanten; p hat Werte zwischen 2 und 7. Eine nachträglich nach der Flockung zugesetzte Menge Farbstoff wirkt ebenso beschleunigend, als ob sie gleich von vorherein bei der Fällung zugesetzt worden wäre.

5. Der Wendepunkt der Geschwindigkeitskurve hängt wenig oder gar nicht von der Farbstoffkonzentration ab; die Kurven sind affin.

6. Stoffe, wie Saponin, die sonst als Schutzkolloide bekannt sind, hemmen den Adsorptionsrückgang in kleiner Konzentration merklich.

7. Wie bei dem *HgS*-Sol ist auch beim Schwefelsol die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs sehr gross; das A in der Arrheniusschen Gleichung etwa 15000, ein Ansteigen der Konstanten pro 10^0 um etwa das Fünffache.

8. Koagulationsgeschwindigkeit und Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs stimmen in allen untersuchten Eigenschaften fast völlig überein, und zwar sind es die nachfolgenden Punkte:

a) bei beiden der autokatalytische, zeitliche Verlauf;

b) bei beiden der starke Anstieg der Geschwindigkeit mit der Koagulatorkonzentration, der sich durch eine allgemeine parabolische Gleichung darstellen lässt;

c) bei beiden sind die Geschwindigkeitskurven für verschiedene Farbstoffkonzentrationen einander affin (für den Adsorptionsrückgang ist dies wenigstens wahrscheinlich); der Wendepunkt ist also unabhängig von der Farbstoffkonzentration;

d) bei beiden hemmen Stoffe, die als Schutzkolloide bekannt sind;

e) bei beiden lässt sich die Temperaturabhängigkeit durch die Arrheniussche Gleichung ausdrücken; bei dem Adsorptionsrückgange ist sie auffallend gross, viel grösser als in dem einen untersuchten Falle der Koagulationsgeschwindigkeit.

9. Auf Grund des Adsorptionsrückgangs (bzw. der Koagulationsgeschwindigkeit) lässt sich eine Reihe anderer Erscheinungen erklären; zu diesen gehören z. B.:

a) die Erscheinung, dass je nach der Natur des Koagulators die aus kolloiden Lösungen ausgefällten Flocken sich bald peptisieren lassen, bald nicht, worauf die Unterscheidung von umkehrbaren und nichtumkehrbaren Solen beruht;

b) die Erscheinung, die man bei der Untersuchung der Kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlter, durch einen Fremdstoff verunreinigter Schmelzen gefunden hat, dass der erst gleichmässig verteilte Fremdstoff nachträglich beim Vergröbern der Kristalle ausserhalb derselben abgeschieden wird;

c) die von Lind und Bliss untersuchte langsame Hydrolyse des Kaliumruthenochlorids;

d) die von Svedberg beschriebene kritische Fällungstemperatur von Metallsolen in organischen Dispersionsmitteln.

10. Der hohe Betrag des beim Adsorptionsrückgange wieder abgegebenen Koagulators (beim Schwefelsol unter Umständen 50 %) und die Geschwindigkeit, mit der sich der Vorgang vollzieht, spricht stark gegen die Anschauung, dass die Adsorption eine Art fester Lösung sei, dagegen zugunsten der Oberflächenverdichtungstheorie.

Es wurden zu dieser Arbeit zum Teil Mittel benutzt, die uns die Albrecht-Stiftung gewährt hatte; wir möchten ihr auch an dieser Stelle vielmals danken.

Braunschweig, Phys.-chem. Institut der Herzogl. Techn. Hochschule.
September 1914.

Über Herrn A. Smits' „neue" „Theorie" der Allotropie.

Von

H. R. Kruyt.

(Eingegangen am 12. 12. 14.)

Die soeben erschienene Abhandlung der Herren Smits und Bokhorst[1]) veranlasst mich zu nachstehenden Bemerkungen, die zu machen ich mir um so eher erlaube, als eine neue Polemik über diesen Gegenstand seitens Herrn Prof. Tammann[2]) wohl ausgeschlossen sein dürfte. Marc[3]) (1903—1908) und ich selbst[4]) (1909) haben nachgewiesen, dass Selen aus Mischkristallen zweier Selenformen besteht. Durch diese Erkenntnis wäre nach Herrn Smits ein Beweis erbracht für seine „neue" „Theorie" der Allotropie . . . aus dem Jahre 1910!

Der Inhalt dieser „Theorie" lässt sich so zusammenfassen[5]): „Dass im allgemeinen jede Phase eines sich unär verhaltenden allotropen Stoffes mindestens aus zwei Molekelarten besteht, welche sich in innerlichem Gleichgewicht befinden und notwendig als die Komponenten eines Pseudosystems zu betrachten sind."

Dass pseudobinäre Mischkristallbildung ein Erklärungsprinzip für das Verhalten des Schwefels bildet, wurde von mir[6]) 1908—1909 dargelegt, für das Selen, wie schon erwähnt, im Jahre 1909. Für den Phosphor wurde dasselbe 1909 von Cohen und Olie[7]) nachgewiesen, und für das Tellur wurde von Cohen und Kröner[8]) im Jahre 1910 auf ein gleichartiges Verhalten aufmerksam gemacht. Merkwürdigerweise

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 608 (1914).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 728; **84**, 753 (1913).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 459 (1903); **48**, 393 (1906); **50**, 446 (1906); **53**, 298 (1907) und: Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des metallischen Selens (Hamburg-Leipzig, 1907).

[4]) Versl. Nat. Geneesk. Congres 1909; Zeitschr. f. anorg. Chemie **64**, 305 (1909).

[5]) Loc. cit. Anm. 1.

[6]) Diss. Utrecht 1908; Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 513 (1908); **67**, 321 (1909).

[7]) Chem. Weekbl. **6**, 821 (1909).

[8]) Chem. Weekbl. **7**, 57 (1910); vgl. Kröner, Diss. Utrecht 1912 und Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 587 (1913).

proklamiert Herr Smits diese Tatsachen heute zum Beweismaterial seiner „neuen" „Theorie" der Allotropie!

Soll diese Erklärung der genannten Erscheinungen mittels innerer Mischkristallbildung als „neue" Theorie benannt werden, so rührt dieselbe zweifelsohne nicht von Herrn Smits her. Auch von einer „Theorie" kann nicht die Rede sein, da Herr Smits ja nur von „im allgemeinen" spricht. Um eine „Theorie" könnte es sich nur dann handeln, wenn Herr Smits sagen würde: Jede Polymorphie (Phasenisomerie, bzw. Allotropie) steht in ursächlichem Zusammenhang mit einer innern Mischkristallbildung zweier dynamisch allotropen Formen oder, besser gesagt: Eine und dieselbe Molekelart kann sich niemals nach zwei verschiedenen Punktsystemen anordnen.

Tut man Herrn Smits den Gefallen, diesen Satz als seine „neue" „Theorie" zu bezeichnen, so könnte man vorläufig doch nur von einer neuen „Hypothese" sprechen. Die oben erwähnte Notwendigkeit hat sich bis dahin niemals ergeben, und dies wäre doch das quod est demonstrandum.

Die Aussage, dass die Erscheinung der dynamischen Allotropie auch in andern Fällen als in den von Marc, Cohen, Olie, Kröner und mir konstatierten vorkommen könnte, bildet doch keine Theorie, auch nicht, wenn man feststellen würde, dass dieser oder jener Fall diesen Erscheinungen zuzuzählen ist, oder wenn man (dazu berechtigt oder nicht[1])) ein bereits bekanntes Beispiel ausarbeitet.

In den Abhandlungen des Herrn Smits, die er unter dem Titel: „Experimentelle Bestätigungen der neuen Theorie der Escheinung Allotropie" veröffentlicht hat, wird selbst nicht der leiseste Versuch gemacht, etwas zu liefern, was einem Beweise für eine Theorie ähnlich wäre, und der Autor führt sich selbst völlig irre, wenn er glaubt: „jedesmal, dass dieses gelingt" (d. h. „zu beweisen, dass die verschiedenen Aggregatzustände und besonders die feste Phase eines Stoffes, welcher die Erscheinung der Allotropie zeigt, in der Tat zusammengesetzt sind"), „ist eine Bestätigung der genannten Theorie gefunden!"

Was sich dabei herausstellt, ist prinzipiell weder „neu", noch rührt es „von A. Smits" her, ist überhaupt auch keine „Theorie". Was wohl „neu" sein würde, und „von A. Smits" herrühren könnte, bleibt inzwischen eine völlig unbewiesene Vermutung.

[1]) Über eine „neue" Methode des Herrn Smits um sich auf einem von anderer Seite nachdrücklich reservierten Gebiete zu bewegen, vergleiche man meine 5. Mitteilung über den Schwefel. Proc. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, 1913, 1228.

Wer obiges versteht, wird leicht einsehen, dass Herr Prof. Tammann mit Recht die genannte „Theorie" einer Kritik unterzog, er wird aber auch einsehen, weshalb Herr Smits seiner „Theorie" jetzt eine so nichtssagende Form gab.

Leider verliert die „Theorie" damit aber alles „Neue", und sieht ihr Autor sich infolgedessen genötigt, die Untersuchungen anderer zum Belegmaterial per anticipationem zu proklamieren.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium,
im November 1914.

Beiträge zum Hydratproblem. I.

Berechnung der Menge des die Ionen einhüllenden Wassers aus den elektrolytischen Beweglichkeiten.

Von

Heinrich Remy.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 12. 14.)

Bekanntlich hat das Bestreben, gewisse Anomalien in dem Verhalten der Lösungen durch eine einheitliche Ursache zu erklären, zu der Annahme geführt, dass die gelösten Stoffe in vielen Fällen mit dem Lösungsmittel Verbindungen eingehen, die man als Solvate zu bezeichnen pflegt[1]). Im besondern ist die Frage nach dem Zustand der Stoffe in wässerigen Lösungen Gegenstand eifriger Forschung gewesen. Man hat hier vor allem eine Wasseranlagerung an die Ionen nachzuweisen versucht und deren Vorhandensein sowohl aus theoretischen Betrachtungen abgeleitet, als auch durch messende Versuche zu bestimmen unternommen[2]). Bei all diesen Untersuchungen hat man jedoch letzthin

[1]) Die Grundlagen, auf denen sich die Theorie der Solvate stützt, sind neuerdings von N. Dhar zusammenfassend dargestellt worden. Zeitschr. f. Elelektrochem. **20**, 57 (1914).

[2]) Siehe die Zusammenstellung von W. Washburn, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **5**, 493 (1908) u. **6**, 69 (1909). Eine kürzere Zusammenstellung findet sich bei Reinhold, Abhängigkeit der Überführungzahlen von der Konzentration und der Wahl des Lösungsmittels. Diss. Freiburg i. Br. 1910. — Von neuern Arbeiten seien genannt: Jones, Der gegenwärtige Stand der Solvattheorie, Amer. Chem. Journ. **41**, 19 (1909); Davis, Hughes u. Jones, Leitfähigkeit und Viskosität von (acetonhaltigen) Rubidiumsalzlösungen, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 513 (1913); Dunstan u. Thole, Viskosität und Hydratation in Lösungen, Journ. Chem. Soc. London **95**, 1556 (1909); Binghan u. White, Fluidität und Hydrattheorie, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 670 (1912) u. **83**, 641 (1913); A. Sachanow, Die anomalen Veränderungen der Leitfähigkeit, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 129 (1913); Rivett, Neutralsalzwirkung auf die Gefrierpunkte wässeriger Lösungen. (Der Verf. glaubt, dass seine Resultate der Hydrattheorie widersprechen), Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 537 (1912); Speranski, Dampfdruck gesättigter Lösungen, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 160 (1913); Carl Müller, Absorption von C_2, N_2 u. H_2 in wässerigen Lösungen von Nichtelektrolyten, Zeitschr.

völlig davon abgesehen, auf eine scharfe Scheidung zweier Erscheinungen zu achten, die sowohl getrennt, als auch nebeneinander bestehen und sich in ganz verschiedener Weise äussern können. Das Wasser (oder auch jedes andere Lösungsmittel) kann nämlich entweder chemisch oder mechanisch gebunden sein. Letzteres ist wohl die älteste Anschauung, dass nämlich infolge der grossen Reibung der Ionenmoleküle am Wasser sich um jedes Molekül eine Wassersphäre bilde, die bei der Bewegung mitgenommen werde, so wie bei der Bewegung eines Glasstabes durch Wasser die dem Stabe unmittelbar anhaftenden Moleküle mit fortgerissen werden. Diesen Zustand folgerte schon C. Stephan aus dem physikalischen Verhalten der Salzlösungen[1]). G. Ciamician[2]) dagegen nahm eine den chemischen Valenzen analoge Kraft für das Zustandekommen der Wasserhüllen an. Er wurde durch das Bestreben, eine anschauliche Erklärung der elektrolytischen Dissociation zu geben, zu der Ansicht geführt, dass die Salzteile auf die Wassermoleküle eine anziehende Wirkung ausübten und infolgedessen eine Trennung in Ionen zustande käme, die von Wassermolekülen „gleichsam im polarisierten Zustande" umgeben seien.

Chemische Bindung der Wasserhüllen nehmen auch Werner[3]), Abegg[4]) und Bodländer[5]) an, die ebenfalls von theroretischen Vorstellungen ausgehen.

Die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen hat man anscheinend bisher noch nicht unter dem Gesichtspunkte einer scharfen Trennung der beiden Theorien betrachtet. Eine strenge Scheidung ist jedoch hier durchaus notwendig, vor allem, da die beiden Erscheinungen einer chemischen Bindung von Wassermolekülen und eines mechanischen Mitfortschaffens von Wasser sehr wohl nebeneinander bestehen können. Es ist daher denkbar, dass von verschiedenen Methoden die einen das gesamte die Ionen einhüllende Wasser ergeben, andere dagegen nur

---

f. physik. Chemie **81**, 483 (1912); Poma, Hydratation und Farbe der Lösungen, Gazz. chim. ital. **40**, I, 176 (1910); J. Stark, Zur Energetik und Chemie der Bandenspektra (Dissocation durch Hydratation bedingt), Physik. Zeitschr. **9**, 85 (1908); J. Traube, Der Haftdruck; Beitrag zur Theorie der Lösungen (Ionenbildung durch Hydratation bedingt); Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 86 (1909); Armstrong, Untersuchungen über Vorgänge in Lösungen (Hydrat- und Hydronentheorie), Proc. Royal Soc. London, Serie A **81**, 80 (1908).

[1]) Wied. Ann. **17**, 673 (1882).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 403 (1890).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 269 (1893); s. besonders S. 294.

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 330 (1904).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899).

das chemisch gebundene. Da man sich in letzter Zeit die Hydratation stillschweigend immer als durch chemische Kräfte bedingt vorgestellt hat, so sei für die auf solchen Kräften beruhende Erscheinung dieser Name beibehalten. Die Molekülkomplexe, um die es sich dabei handelt, seien als Hydrate bezeichnet, welchen Namen ja auch die festen Körper, die analog zusammengesetzt sind, haben. Das infolge der Reibung der Ionenmoleküle diese umschliessende Wasser sei jedoch als Adhäsionswasser von dem Hydratwasser unterschieden. Die gesamte das Ion umgebende Wassersphäre, die sich aus Hydratwasser und Adhäsionswasser zusammensetzen kann, sei als Wasserhülle bezeichnet. Man wird also in wässerigen Lösungen hydratisierte und hydadhärente[1]) Ionen zu unterscheiden haben, und wenn sich die Wassersphäre aus Hydratwasser und Adhäsionswasser gleichzeitig zusammensetzen kann, von wasserumhüllten Ionen sprechen.

Die einfachsten Verhältnisse für eine Messung des an die Ionen gebundenen Wassers liegen in verdünnten Lösungen vor, weil hier die auch wasserumhüllten undissociierten Moleküle nicht stören, und ausserdem die Menge wenigstens des chemisch gebundenen Wassers mit der Verdünnung zunimmt (natürlich nur bis zu einem gewissen Betrage). Und hier wiederum scheinen die Methoden am aussichtsreichsten zu sein, die sich auf die Bewegung der Ionen durch den elektrischen Strom stützen, sei es, dass sie das hierbei überführte Wasser direkt zu messen suchen oder aus der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen Schlüsse auf die Menge des von ihnen gebundenen Wassers ziehen. In beiden Fällen wird man die gesamte Wasserhülle der Ionen also Hydratwasser plus Adhäsionswasser finden.

Die Wasserüberführung bei der Elektrolyse und ihre Bedeutung für das Hydratproblem.

Wenn die in wässerigen Lösungen befindlichen Ionen von Wasserhüllen umgeben sind, so muss beim Durchsenden eines elektrischen Stromes durch einen Elektrolyten im allgemeinen eine Überführung des Wassers von der einen zur andern Elektrode statthaben. Denn die in ein in der Regel wasserfreies Produkt umgewandelten Ionen werden die bis dahin gebundenen Wassermoleküle in Freiheit setzen, die neuentstehenden aber Wasser an sich reissen. An der einen Elektrode wird hierdurch Wasser verschwinden, an der andern eine gleiche Menge neu sich bilden. Die bei der Elektrolyse an den Elektroden auftretende

[1]) Aus ὕδωρ und adhaerens.

Konzentrationsänderung ist also nicht allein durch die Wanderung der Ionen selbst, sondern auch durch die Überführung der Wassermoleküle bedingt. Daraus geht zunächst hervor, dass die nach der Hittorfschen Methode gefundenen Überführungszahlen nicht mit den aus der Wanderungsgeschwindigkeit berechneten übereinstimmen können, da ja bei ihrer Berechnung die Konzentrationsänderung als ausschliesslich durch die Verschiebung des Elektrolyten gegen das ruhende Wasser bedingt angenommen wird. Die Überführungszahlen, die sich ergeben würden, wenn der Einfluss der Wasserüberführung nicht vorhanden wäre, hat man als „wahre Überführungszahlen" bezeichnet. Zwischen der nach der Hittorfschen Methode bestimmten „experimentellen Überführungszahl" bei der Konzentration c, die mit n_c bezeichnet werde, und der wahren Überführungszahl bei der gleichen Konzentration w_c besteht die Beziehung:

$$n_c - w_c = c \cdot \mathfrak{W}_c. \tag{1}$$

$\mathfrak{W}_c$ bezeichne hierin die Wasserüberführung pro Faraday bei der mittlern Konzentration c der gesamten Lösung. Sie erhalte ein positives Zeichen, wenn sie in der Richtung des elektrischen Stromes erfolgt. Unter Konzentration c sei die in einem Mol Wasser gelöste Elektrolytmenge ausgedrückt in Molen verstanden. Die Überführungszahlen seien, wie üblich, auf das Anion bezogen. Die Ableitung obiger Gleichung ergibt sich aus der Überlegung, dass die Konzentrationsänderung an der Anode, die wir messen, $\frac{n_c}{c}$ verursacht wird durch die infolge der Ionenwanderung eintretende Konzentrationsänderung $\frac{w_c}{c}$ und durch die, falls Wasser von der Anode weggeführt wird, in gleichem Sinne erfolgende Konzentrationsänderung $\mathfrak{W}_c$. Es ist also $\frac{n_c}{c} = \frac{w_c}{c} + \mathfrak{W}_c$, das ist in anderer Form die obige Gleichung. Ausführlichere Ableitungen dieser Beziehung finden sich bei Washburn[1]) und Riesenfeld-Reinhold[2]).

Die Wasserüberführung $\mathfrak{W}$ lässt sich auch noch auf eine andere Art ausdrücken, nämlich durch die wahren Überführungszahlen von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 549 (1909).

[2]) A. a. O. und Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 675 (1909). Reinhold gibt der Wasserüberführung pro F, die er Überführungszahl des Wassers nennt und mit x bezeichnet, ein positives Vorzeichen, wenn sie gegen die Stromrichtung statthat. Da es sich hier nicht um eine Überführungszahl nach der gebräuchlichen Definition handelt, habe ich es vorgezogen, den Betrag des pro F überführten Wassers ebenso wie die Erscheinung selbst als „Wasserüberführung" zu bezeichnen.

Anion und Kation und die Wasserhüllen der beiden Ionen. Bezeichnet man wieder die wahre Überführungszahl des Anions bei der Konzentration c mit w_c und mit $\mathfrak{H}_A^c$ und $\mathfrak{H}_K^c$ die bei dieser Konzentration an das Anion, bzw. Kation gebundenen Wassermengen in Molen, so wird die Wasserüberführung $\mathfrak{W}_c$ sich einfach als die Differenz der durch die Kationen zur Kathode und der durch die Anionen von der Kathode weg transportierten Wassermoleküle ergeben. Es wird also sein:

$$(1 - w)\,\mathfrak{H}_K^c - w\,\mathfrak{H}_A^c = \mathfrak{W}_c. \qquad (2)$$

Unter Benutzung dieser Gleichung würden sich die Wasserhüllen sämtlicher Ionen bei einer bestimmten Konzentration berechnen lassen, wenn die Menge des von irgend einem Ion bei dieser Konzentration gebundenen Wassers bekannt wäre, und man die erforderliche Wasserüberführung ermittelt hätte. Diese hat man zu bestimmen versucht, indem man der Elektrolytlösung eine den elektrischen Kräften gegenüber indifferente Zwischensubstanz zufügte, aus deren Konzentrationsänderung an den Elektroden sich die Grösse der dort erfolgten Wasserverschiebung ergeben sollte. Dabei ist vorausgesetzt, dass der zugefügte Stoff in keiner Weise an der elektrischen Überführung beteiligt ist. Er darf also auch keine Verbindungen mit den Ionen eingehen, weshalb man ihn in sehr geringer Konzentration anwenden muss. Dann ergibt sich aber wiederum die Schwierigkeit, ihn mit genügender Genauigkeit analytisch zu bestimmen. Bei den ersten Versuchen, die Wasserüberführung unter Zusatz eines Mittelelektrolyten zu ermitteln[1]), wurden diese Umstände nicht genügend beachtet und daher widersprechende Resultate erhalten. Washburn[2]) aber und ebenso Buchböck[3]), die bei der Auswahl der Vergleichssubstanz mit ganz besonderer Vorsicht verfuhren, gelang es, positive Resultate zu erhalten. Immerhin blieb, um jedes Bedenken wegen eines Transportes des Nichtelektrolyten zu beseitigen, ein Verfahren zur Bestimmung der Wasserüberführung wünschenswert, das den Zusatz einer besondern Substanz vermeidet.

Washburn selbst hat daher auch schon die Emittlung der Wasserüberführung durch Bestimmung der Hittorfschen und der wahren

---

[1]) Nernst, Gerrard u. Oppermann, Göttinger Nachr. 56, 86 (1900); Lobry de Bruyn, Rec. trav. Chim. 22, 430 (1903); Morgan und Kanolt, Zeitschr. f. physik. Chemie 48, 365 (1904).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 66, 513 (1909).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 563 (1906).

Überführungszahl bei gleicher Konzentration nach Gleichung (1) vorgeschlagen[1]).

Wir haben jedoch bisher noch keine Methode, die mit genügender Sicherheit und Genauigkeit die Bestimmung der wahren Überführungszahlen gestattet. Die von Denison und Steele ausgearbeitete Methode der bewegten Grenzflächen ist in ihrer neuesten Form[2]) nicht mehr von der Existenz einer Wasserumhüllung unabhängig und gibt, worauf ich bisher in der Literatur noch nicht aufmerksam gemacht finde, nicht die wahren Überführungszahlen.

Die genannten Verfasser wollen eine Fixierung des Mittelpunkts der Elektrolytlösungen dadurch erzielt haben, dass sie die beiden Grenzen der Flüssigkeit gegen Luft in kapillare Röhren verlegten. Hierdurch wird verhindert, dass in Teilen der Lösung stattfindende Änderungen im spezifischen Gewicht zu einer Verschiebung der Lösung als Ganzes führen. Denn ein geringes Steigen oder Fallen der Flüssigkeitssäulen in den Kapillaren, das auf die Lage der beobachteten Grenzflächen innerhalb des Elektrolyten ohne jeden messbaren Einfluss ist, wird derartige Differenzen sofort wirkungslos machen. Gegen Volumänderung an den Elektroden jedoch wird die Stabilität des Mittelpunkts jetzt sehr empfindlich sein. Nun haben zwar die Verfasser berechnet, was auch Washburn hervorhebt, dass die an den Elektroden stattfindenden Reaktionen keine Volumänderung bewirkten, die bei dem von ihnen gewählten Durchmesser der Kapillaren von Einfluss auf die Versuchsresultate sein könnte. Sie haben jedoch diese Berechnung ohne Rücksichtnahme auf eine mögliche Wasserumhüllung und eine dadurch bedingte Wasserüberführung vorgenommen. Eine solche aber würde, selbst wenn von verhältnismässig geringem Betrage, eine Volumänderung an den Elektroden herbeiführen, die auf die Lage des Mittelpunkts der Flüssigkeit und damit auf die nach ihrer Methode ermittelte Überführungszahl von Einfluss sein müsste, und zwar um so mehr, je enger die Kapillaren sind. Dieser Einfluss liegt in der gleichen Richtung wie bei den Überführungsbestimmungen nach Hittorf. Denn wenn Wasser zur Kathode wandert, $\mathfrak{W}$ also positiv ist, wird infolge der Volumzunahme an der Kathode die Grenze, welche die auf diese hinwandernden Ionen bilden, zurückgedrängt, die Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen also scheinbar verlangsamt werden. Man findet also dann die Überführungszahl des Anions zu gross, gerade wie es nach Gleichung (1) bei der Hittorfschen Überführungszahl der Fall ist. Hieraus erklärt

[1]) Zeitschr. f. Radioakt. u. Elektronik **6**, 109 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 110 (1906).

es sich auch, weshalb die letzten von Denison und Steele gefundenen Überführungswerte vielfach so gut mit den nach der Hittorfschen Methode bestimmten übereinstimmen.

Die Abweichung der nach beiden Methoden gefundenen Überführungszahlen von der wahren braucht aber durchaus nicht immer gleich gross zu sein. In der Tat stimmen in vielen der Fälle die Zahlen von Denison und Steele mit den Hittorfschen nicht überein. Dass mit steigender Verdünnung die Übereinstimmung meistens besser wird, ist nicht zu verwundern; denn hier verringern sich auch die Abweichungen zwischen wahrer und Hittorfscher Überführungszahl, da in unendlicher Verdünnung beide identisch werden.

Da die Differenzen zwischen den wahren Überführungszahlen und denen von Denison und Steele ausser von der Wasserüberführung noch von dem Durchmesser der gewählten Kapillaren abhängig sind, geben sie in ihrer jetzigen Form überhaupt keine definierten Werte. Bemerkenswert vom Standpunkt der Hydrattheorie ist übrigens die von den Verfassern festgestellte Abhängigkeit ihrer Zahlen von der Natur des verwandten Indikatorsalzes. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sie von dem verschieden starken, durch dieses bewirkten Wassertransport verursacht wurde.

Die Ermittlung der Wasserüberführung nach Gleichung (1) erscheint auch deshalb als unvorteilhaft, weil wegen der nahen Übereinstimmung von experimenteller und wahrer Überführungszahl und der im Verhältnis dazu grossen Ungenauigkeit der Daten, selbst für die erstere, sich nur sehr ungenaue Werte erhalten liessen.

Diese beiden Schwierigkeiten glaubten Riesenfeld und Reinhold[1]) dadurch vermeiden zu können, dass sie ihre Betrachtungen nur auf sehr verdünnte Lösungen erstreckten. Sie gingen von der Annahme aus, dass die Ionenbeweglichkeit in Lösungen unterhalb 0·1-normal so gut wie unabhängig von der Konzentration sei. Ferner machten sie noch die Voraussetzung, dass auch die Wasserüberführung in Lösungen unterhalb 0·1-normal nicht mehr mit der Konzentration der Lösung variiere. So fanden sie durch Differentiation der Gleichung (1):

$$\frac{dn}{dc} = \mathfrak{W}.$$

Hier ist also die nicht genau zu ermittelnde wahre Überführungszahl eliminiert, und ausserdem würde, da die Wasserüberführung aus der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 672 (1909).

Neigung der Kurven bestimmt wird, welche die experimentellen Überführungswerte bei verschiedenen Konzentrationen verbinden, eine kleine Ungenauigkeit der Überführungszahlen nicht sehr ins Gewicht fallen, wenn eine genügend grosse Zahl von Überführungsmessungen in dem fraglichen Konzentrationsintervall vorläge. Da man jedoch in neuerer Zeit sich auf die Ermittlung von Überführungszahlen in ganz verdünnten Lösungen beschränkt hat, waren Riesenfeld und Reinhold genötigt, ältere Messungen von Hittorf, Redlich, Goldlust und andern zu benutzen, die natürlich nur mit einiger Unsicherheit die Neigung der Kurven zu ermitteln, gestatten, besonders da sie teilweise unter sich erheblich differieren. In der folgenden Tabelle 1 sind einige der von Riesenfeld und Reinhold gefundenen Werte mit den von Buchböck und Washburn erhaltenen zusammengestellt. Der Wert Buchböcks für Salzsäure ist nach der Berechnung Washburns angegeben. Die Elektrolytkonzentrationen liegen bei Buchböck und Washburn zwischen 1 und 1·5 Mol pro Liter, während die Riesenfeld-Reinholdschen Daten für Konzentrationen unterhalb 0·1 Äquivalent im Liter gelten. Eine Übereinstimmung herrscht einzig darin, dass sich in beiden Fällen eine Zunahme der Hydratation des Kations in der Reihenfolge: Wasserstoff, Kalium, Natrium, Lithium ergibt. Im übrigen differieren die Ergebnisse stark.

Tabelle 1.

Elektrolyt	*HCl*	*KCl*	*NaCl*	*LiCl*
Wasserüberführung nach *Buchböck*	$0{\cdot}24 \pm 0{\cdot}04$	—	—	—
Wasserüberführung nach *Washburn*	—	$0{\cdot}60 \pm 0{\cdot}08$	$0{\cdot}76 \pm 0{\cdot}08$	$1{\cdot}5 \pm 0{\cdot}1$
Wasserüberführung nach *Riesenfeld* und *Reinhold*	— 4	0	11	20

Man könnte daran denken, den Unterschied aus der Verschiedenheit der Konzentration der Lösungen herzuleiten. Wenn jedoch in dem Intervall zwischen 1- und 0·1-normal noch eine derartig starke Abhängigkeit der Wasserüberführung von der Konzentration vorhanden wäre, so würde man kaum annehmen dürfen, dass unterhalb 0·1-normal die Änderung dieser Grösse mit der Konzentration schon verschwunden sei.

In der Tat sind auch die beiden bei der Differentiation der Gleichung (1) gemachten Annahmen einer gleichzeitigen Konstanz der Wasserüberführung und der wahren Überführungszahl schwer miteinander verträglich, wenn nicht die von den Ionen gebundene Wassermenge unterhalb 0·1-normal konstant ist. Für diese letztere Annahme

schien die Übereinstimmung der aus Leitfähigkeitsmessungen und Gefrierpunktsdaten erhaltenen Dissociationswerte in zwischen 0·001- und 0·1-normalen Lösungen zu sprechen. Bei genauerem Studium der Verhältnisse folgert sich aus dieser Tatsache aber gerade das Gegenteil. Denn da bei Voraussetzung einer Hydratation die aus Gefrierpunktsbestimmungen abgeleiteten Dissociationswerte falsch sind, und die aus den Leitfähigkeiten berechneten Werte mit ihnen übereinstimmen, müssen auch diese falsch sein. Das heisst, die Beweglichkeit der Ionen ist in einer Konzentration von z. B. 0·1-normal nicht gleich der in unendlicher Verdünnung, wie bei der Berechnung des Dissociationsgrads angenommen wird. Eine Änderung der Beweglichkeit kann aber nur durch Grössenänderung der die Ionen umgebenden Wasserhüllen veranlasst sein.

Es folgt aus dieser Überlegung eine Änderung der Hydratationszahl in dem gleichen Sinne, wie nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten ist. Zunächst ist nämlich der kryoskopisch gefundene Dissociationswert grösser als der wahre. Denn die in einer Lösung befindliche Molekülzahl N des gelösten Stoffs berechnet man aus der Gefrierpunktserniedrigung Δt nach der Formel:

$$\Delta t = K\frac{N}{L}.$$

Hierin ist K eine Konstante, und L bezeichnet die Menge des Lösungsmittels ohne Rücksicht auf Hydratation. Würde man diese berücksichtigen, so hätte man zu setzen:

$$\Delta t = K\frac{N}{L-l},$$

wenn l die Menge des an die Ionen gebundenen Lösungsmittels ist. Für die gleiche Gefrierpunktsdepression Δt würde also N und damit auch der aus ihm gefundene Dissociationsgrad kleiner werden als der ohne Annahme der Hydrattheorie berechnete.

Bezeichnet man nun zum Unterschied vom wahren Dissociationsgrad α_w den aus Gefrierpunktsmessungen gewonnenen mit α_g, den aus der Leitfähigkeit bestimmten mit α_l und fasst eine Konzentration ins Auge, bei welcher das Vorhandensein einer Hydratation die durch Kryoskopie bestimmten α-Werte beeinflussen würde, ein Unterschied zwischen diesen und den Leitfähigkeitsbestimmungen entnommenen jedoch nicht zu erkennen ist, und deshalb $\alpha_l = \alpha_g$ gesetzt werden kann, wird man folgende Beziehungen haben:

$$\alpha_l = \alpha_g > \alpha_w.$$

Nach der Leitfähigkeitsmethode wird der experimentelle Dissociationswert α_l ermittelt aus:

$$\alpha_l = \frac{\lambda_c}{\lambda_0},$$

wenn λ_c die experimentell gefundene Leitfähigkeit bei der betreffenden Konzentration, λ_0 die in unendlicher Verdünnung bezeichnet. Da $\alpha_w < \alpha_l$, folgt $\alpha_w < \frac{\lambda_c}{\lambda_0}$ oder:

$$\alpha_w = \frac{\lambda_c}{\lambda_0 + \Delta}.$$

Δ ist also stets positiv, d. h. die Beweglichkeit der Ionen nimmt mit steigender Konzentration zu, oder die gebundene Wassermenge nimmt ab, wie es das Massenwirkungsgesetz verlangt.

W. A. Roth[1]) hat gezeigt, dass man unter Annahme von Hydratationswerten in der Grössenordnung der von Riesenfeld und Reinhold gefundenen aus kryoskopischen Daten Dissociationswerte berechnen kann, die dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz streng Genüge leisten, und bezeichnet diese als wahre Dissociationswerte. Z. B. findet er in einer 0·9-normalen Natriumnitratlösung $\alpha_g' = 0{\cdot}84$, $\alpha_w = 0{\cdot}65$. Berechnet man unter Benutzung der Leitfähigkeitswerte von Kohlrausch (umgerechnet auf 0°) aus α_w nach der obigen Formel:

$$u_c + v_c = \lambda_0 + \Delta,$$

so erhält man den Wert 82·6, während:

$$u_0 + v_0 = \lambda_0 = 65{\cdot}1$$

ist[2]). Für eine 0·03-normale Natriumnitratlösung findet Roth $\alpha_g' = 0{\cdot}897$, $\alpha_w = 0{\cdot}82$. Daraus berechnet sich $u_c + v_c$ zu 69·4. Hier findet man also sogar eine ziemlich starke Abhängigkeit der Beweglichkeiten von der Konzentration, was einer entsprechend starken Änderung der Ionenhydratation entsprechen würde[3]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 619 (1912).

[2]) u_c, v_c und u_0, v_0 bezeichnen die elektrolytischen Beweglichkeiten von Kation und Anion bei der Konzentration c, bzw. 0.

[3]) Die wahren Dissociationswerte von Roth sind unter der Annahme einer Konstanz der Hydratwerte in dem Konzentrationsintervall von 0·09—0·03-normal berechnet, ergeben aber eine Leitfähigkeitsänderung, die auf eine starke Änderung derselben hinweist. Die ihrer Berechnung zugrunde gelegte Hydratation von 96 Mol Wasser pro Mol Natriumnitrat ist in diesem Konzentrationsintervalle aber auch unwahrscheinlich gross. Bei Voraussetzung einer Änderung der Hydratationszahl mit der Konzentration würde man mit bedeutend geringern Hydratationswerten eine Konstanz der Dissociationskonstanten erzielen können. Es würde sich in diesem

Jedenfalls ergibt sich bei Voraussetzung von Wasserhüllen in der von Riesenfeld und Reinhold angegebenen Grössenordnung, dass eine Änderung derselben noch in Konzentrationen von unterhalb 0·1-normal stattfinden muss. Nimmt man aber umgekehrt die gebundene Wassermenge als so gering an, dass sie in 0·1-normaler Lösung noch keinen merklichen Unterschied zwischen dem kryoskopisch ermittelten und dem wahren Dissociationswert verursachen kann, so folgt aus der unter dieser Voraussetzung an sich selbst richtigen Berechnung von Riesenfeld und Reinhold eine Wasseranlagerung, welche, wie die von ihnen mitgeteilten Zahlen zeigen, so gross ist, dass sie unbedingt auf den Gefrierpunkt noch in Lösungen unterhalb 0·1-normal einen Einfluss haben müsste, und eine Gleichheit von α_g und α_l nur unter der Annahme der Unrichtigkeit des α_l-Werts und damit, wie gezeigt, einer Vergrösserung der Wasserhüllen mit der Verdünnung erklärlich macht. Die Resultate widersprechen also der Voraussetzung, weshalb diese nicht aufrecht erhalten werden kann. Eine besondere Bedeutung erhält die vorstehende Überlegung dadurch, dass aus ihr hervorgeht, dass man durch Kombination von Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmessungen niemals eine Hydratation wird nachweisen können, und dass die Beweglichkeit der Ionen nicht von der Konzentration unabhängig sein muss, sondern sich auch in ziemlich verdünnten Lösungen noch ändern kann. Die Abweichungen der Werte α_l und α_g vom wahren Dissociationswerte werden natürlich im allgemeinen nicht gleich gross sein[1]); da sie aber an und für sich klein sind und nach derselben Richtung liegen, wird die Differenz $\alpha_l - \alpha_g$ häufig unmessbar werden.

Wenn die Hydratationszahl sich noch in Konzentrationen unterhalb 0·1-normal ändert, wird nur selten die wahre Überführungszahl konstant bleiben. Es müsste dann nämlich, wenn die Beweglichkeit des Anions wächst, die des Kations in ganz demselben Verhältnis wachsen. Oder, da die Reibungswiderstände, welche die Ionen erfahren, ihren Oberflächen proportional sind, müssten sich die Oberflächen im gleichen Verhältnis ändern, was bei verschiedenen hydratisierten Ionen kaum jemals der Fall sein wird.

Vielleicht darf man eine annähernde Konstanz der wahren Überführungszahl in geringen Konzentrationen noch am ehesten beim Kaliumchlorid annehmen. Denn erstens ist bei diesem Salz schon die

---

Falle auch die Änderung der Ionenbeweglichkeiten nicht als so unwahrscheinlich gross ergeben, wie in der angeführten Berechnung.

[1]) Schon ihrer Ursache wegen nicht; denn α_g wird im wesentlichen nur durch Hydratbildung beeinflusst werden, α_l dagegen durch jede Art von Wasserumhüllung.

Änderung der experimentellen Überführungszahl mit der Konzentration klein. Zweitens sind die Wanderungsgeschwindigkeiten von Anion und Kation hier nahezu gleich. Ferner ist die Wasserüberführung nach dem Resultat Washburns in einer 1-norm. Lösung dieses Elektrolyten sehr gering, also auch kein beträchtlicher Unterschied in der Hydratation der beiden Komponenten vorhanden. Nimmt man nun die wahre Überführungszahl bis hinauf zu einer Konzentration von 1-normal als die in unendlicher Verdünnung gleich 0·503 an, so erhält man durch Anwendung der Gleichung (1) die in der folgenden Tabelle (2) wiedergegebenen Zahlen.

Tabelle 2.

Wasserüberführung in Kaliumchloridlösungen berechnet aus den Überführungszahlen.

Normalität	1	0·1	0·01
Experimentelle Überführungszahlen	0·514	0·508	0·506
Wasserüberführung	0·60	2·8	16·7

Man sieht, wie stark die Abhängigkeit der Wasserüberführung von der Konzentration in diesem Falle sein müsste, wenn die Konstanz der wahren Überführungszahl hier vorhanden wäre[1]).

Eine so starke Änderung der Wasserüberführung mit der Konzentration ist aber unwahrscheinlich. Da gerade von Kaliumchlorid die experimentellen Überführungszahlen besonders sorgfältig bestimmt worden sind, ist auf deren Ungenauigkeit auch in der 0·01-normalen Lösung wohl kaum ein Fehler von mehr als 50% zurückzuführen. Es scheint also selbst bei diesem Elektrolyten die Konstanz der wahren Überführungszahl in dem angegebenen Konzentrationsintervall eine zu gewagte Annahme zu sein, als dass sie als Grundlage für weitere Schlüsse dienen dürfte.

Berechnung der Wasserhüllen der Ionen aus deren Beweglichkeiten.

Früher ist von Riesenfeld und Reinhold unter Anwendung der Stokesschen Formel auf die Reibung der Ionen im Wasser eine Beziehung abgeleitet worden[2]), die es gestattet, wenn man einen Wasserüberführungswert in unendlicher Verdünnung ermittelt hat, unter Be-

[1]) Riesenfeld und Reinhold, die doch gleichfalls die Annahme einer Konstanz der wahren Überführungszahl machen, finden unter Benutzung der differenzierten Gleichung unterhalb 0·1-norm. $\mathfrak{W} = 0$.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 672 (1909).

nutzung der Ionenbeweglichkeiten in unendlicher Verdünnung für alle Ionen die Wasserhüllen zu berechnen. Nun hat man aber, wie gezeigt wurde, von der Grösse der Wasserüberführung in unendlich verdünnten Lösungen noch keine einigermassen sichere Kenntnis. Der Anwendung der Formel auf weniger verdünnte Lösungen steht aber ausser anderem die Schwierigkeiten entgegen, dass man nicht weiss, wie sich die Ionenbeweglichkeit unter dem Einfluss der sich verkleinernden Wasserhüllen mit der Verdünnung ändern.

Lorenz[1]) bestreitet überhaupt, dass die Ionenbeweglichkeiten auf eine nennenswerte Wasserumhüllung hindeuten. Auch er hat die Stokessche Formel auf die Bewegung der Ionen im Wasser angewandt, dabei aber sein Augenmerk nicht in erster Linie auf eine Vergleichung der Ionendurchmesser untereinander gerichtet, wie es Riesenfeld und Reinhold taten, sondern er hat unter Hinzuziehung der Avogadroschen Zahl die absoluten Durchmesser der Ionen berechnet und sie mit denen verglichen, die sich nach einer von Reinganum abgeleiteten Formel für dieselben Atome im Gaszustande ergeben würden. Er findet, dass der Mittelwert der aus den Beweglichkeiten folgenden Ionendurchmesser nahe mit dem aus der Formel von Reinganum sich ergebenden Atomdurchmesser übereinstimmt, wenn man bei seiner Berechnung die Durchmesser des Wasserstoff- und des Hydroxylions ausser acht lässt[2]). Aus der Übereinstimmung der Volumina in gelöstem und gasigem Zustande schliesst er auf das Fehlen grösserer Wasserhüllen.

Um die abnorm hohe Geschwindigkeit der Wasserstoff- und Hydroxylionen zu erklären, macht Lorenz die Annahme, dass die Bewegung der dem Lösungsmittel „verwandten" Ionen auf eine andere Art erfolge, als die Bewegung der Ionen, die dem Lösungsmittel „fremd" sind. Für die erstern soll eine Art Grotthusschen Leitvermögens be-

[1]) Nernst-Festschrift, S. 270 (W. Knapp, Halle, 1912); Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 252 (1910); **79**, 63 (1912) u. **82**, 612 (1913).

[2]) Das Atomvolumen des Wasserstoffs nimmt Lorenz bei seiner Berechnung gleich ca. 12 an, indem er es gleich dem halben Molekularvolumen setzt. Es ist dies jedoch nicht der wahrscheinlichste Wert für das Atomvolumen des Wasserstoffs, da er ihm nur in der einen Verbindung mit einem ihm gleichen Atom (scheinbar) zukommt, während in den weitaus meisten normalen Verbindungen der Wasserstoff das Volumen 5·5 einnimmt. Diesen aus der Koppschen Regel folgenden Wert kann man mit viel grösserer Wahrscheinlichkeit als das Eigenvolumen des Wasserstoffatoms ansprechen. Es ist z. B. auch das Volumen, das jedem Wasserstoffatom im Wasser zukommt. Denn das aus diesem Wert und dem gleichfalls der Koppschen Regel entnommenen Atomvolumen des Sauerstoffs (7, 8) berechnete Molekularvolumen des Wassers beim Siedepunkt (18, 8) stimmt genau mit den aus dem spezifischen Gewicht bei 100° berechneten überein.

stehen, indem ein ständiger Austausch der Ionen mit den gleichen Bestandteilen des Lösungsmittels vor sich gehe, aus dem sich eine bedeutende Vergrösserung der Beweglichkeit der betreffenden Ionen ergebe. Diese Hypothese von Lorenz steht aber in Widerspruch mit der von Carrara[1]) auf Grund sorgfältiger Versuche gefundenen Tatsache, dass die Hydroxylionen im Methylalkohol nur eine sehr geringe Beweglichkeit (ca. $^1/_5$ ihrer Beweglichkeit im Wasser) besitzen. Hier handelt es sich doch auch um ein dem Lösungsmittel verwandtes Ion. Dieses wandert aber in diesem Falle sogar noch langsamer als die dem Lösungsmittel fremden Stoffe (z. B. die Chlorionen).

Gegen das Vorliegen besonderer Beweglichkeitsverhältnisse bei den Wasserstoff- und Hydroxylionen in wässeriger Lösung spricht auch der Umstand, dass die Abweichungen zwischen dem aus der Leitfähigkeit sich ergebenden Ionendurchmesser und dem nach der Formel von Reinganum gefunden Atomdurchmesser bei den dem Wasser verwandten und den ihm fremden Ionen gar nicht von verschiedener Art sind. Rechnet man mit den aus der Koppschen Regel sich ergebenden Werten, wonach das Wasserstoffatom das Volumen 5·5 besitzt[2]), bzw. bei den Metallen mit dem Atomvolumen und berechnet andererseits den Ionendurchmesser nach der Formel von Stokes, so ergibt sich der letztere für das Wasserstoffion als $^1/_8$ von dem, der dem Atom zukommt, der des Cäsiumions als $^2/_3$ von dem des Cäsiumsatoms und der des Lithiumions zu mehr als das Zweifache von dem des Lithiumatoms. Und zwar zeigt eine ganze Anzahl der von Lorenz berechneten Ionendurchmesser beträchtliche Abweichungen von denen der Atome, wie sie sich aus der Formel von Reinganum ergeben. Man müsste für diese sämtlichen Ionen die Annahme machen, dass sie der Stokesschen Regel nicht folgen, was aber wiederum keineswegs auf Abweichungen von der Kugelgestalt beruhen könnte, da diese den Durchmesser nur zu gross erscheinen lassen kann, er aber häufig, ja sogar meistens, zu klein gefunden wird.

Die Unterschiede der Werte auch bei den wasserfremden Ionen können keineswegs auf Ungenauigkeiten der zur Berechnung verwendeten experimentell ermittelten Zahlen zurückgeführt werden. Das zeigt am deutlichsten der Umstand, dass, wenn man Elemente einer Gruppe des periodischen Systems (z. B. die Alkalien) vergleicht, die Differenzen in einer ganz bestimmten Reihenfolge abnehmen und dann im entgegen-

[1]) Gazz. chim. ital. **26**, I, 119 (1896).

[2]) In relativem Masse. Um das Volumen in cmm auszudrücken, müsste man es durch die Avogadrosche Zahl dividieren.

gesetzten Sinne wieder wachsen. Die Werte „pendeln" keineswegs umeinander, wie Lorenz meint, sondern sie bilden, wenn man die zusammengehörigen nebeneinander stellt, eine wohlgeordnete aufsteigende Linie, und zwar ergeben sich aus der Beweglichkeit gerade die Ionen als die kleinsten, die im Gaszustande am grössten sind, eine Regelmässigkeit, auf die schon häufiger zugunsten der Hydrattheorie hingewiesen worden ist.

Wenn das Cäsiumion in der Lösung denselben Radius hat wie das Cäsiumatom im Gaszustande, die Stokessche Formel aber einen um $^1/_3$ kleinern Wert liefert, so gibt sie eben einen falschen Wert. Es ist dann also nicht erlaubt, sie ohne weiteres zur Berechnung der absoluten Ionendurchmesser zu verwenden, da dann offenbar für die Ionenbewegung ein besonderes Verhältnis vorliegt. Man wird aber voraussetzen dürfen, dass dieses für alle Ionen ein Gleiches ist, dass man also bei Vergleichung der Ionen untereinander doch die Stokessche Formel verwenden kann.

Es ist nicht einmal ausgeschlossen, dass nicht wirklich den Ionen in der Lösung ein kleineres Volumen zukommt als im Gaszustande. Auch in diesem Falle wäre die nächstliegende Annahme, dass alle Ionen in der Lösung einen gleichen Bruchteil ihres Volumens verlieren.

Nun ergibt sich aber in Wirklichkeit ein bei den einzelnen Ionen ganz verschiedenes Verhältnis zwischen ihren Ionen- und Atomvolumina. Dafür ist jedoch auf Grund der Hydrattheorie die Erklärung leicht gegeben. Diejenigen Volumina, die im Vergleich zu denen in Gasform, weniger verkleinert erscheinen, als das von allen sich am meisten zusammengeschrumpft darstellende, kommen wasserumhüllten Ionen zu. Es ist zu betonen, dass es gar keine Schwierigkeit bietet, zu erklären, warum ein Ion sich zu langsam bewegt[1]), für eine zu schnelle Bewegung einzelner Ionen sich aber überhaupt keine befriedigende Ursache angeben lässt. Von allen Ionen erscheint als relativ am meisten zusammengedrückt das des Wasserstoffs. Es liegt nun gar kein Grund vor, diesem oder dem Hydroxylion in der Art seiner Bewegung vor den andern Ionen eine Ausnahmestellung einzuräumen. Wir werden also annehmen können, dass die andern Ionen in Lösung mindestens ebensoviel als das Wasserstoffion verkleinert werden. Setzt man die Volumina der Atome in der Lösung gleich $^1/_{27}$ von denen im Gaszustande, berechnet andererseits die Volumina, die sich aus ihren Beweglichkeiten durch Vergleich mit der des Wasserstoffions ergeben, und

[1]) Ist die Verlangsamung gering, so lässt sie sich einfach durch Abweichung von der Kugelgestalt, ist sie gross, durch Wasseranlagerung erklären.

nimmt sie als die den wasserumhüllten Ionen zukommend an, so gibt die Differenz das Mindestmass des von der Wasserhülle eingenommenen Raumes und, falls die Wasserstoffionen unhydratisiert sind, dieses Volumen selbst an. Die letztere Annahme ist schon an und für sich höchst wahrscheinlich wegen der überaus grossen Beweglichkeit der Wasserstoffionen. Legt man sie zugrunde, so ergeben sich in der Tat Verhältnisse, die ganz überraschend einfach sind und darum die vorstehende Überlegung noch in ganz besonderer Weise stützen.

In der folgenden Tabelle (3) sind für eine grosse Anzahl von Ionen die Volumina (V) angegeben, die aus den Beweglichkeiten nach der Stokesschen Formel berechnet wurden, indem man als Bezugswert das Volumen des Wasserstoffions gleich 5·5 setzte. Die verwendeten Beweglichkeiten sind den Tabellen von Landolt-Börnstein (4. Auflage) entnommen. Unter v sind die Atomvolumina, bzw. die Molekularvolumina verzeichnet. Die letztern wurden aus den Molekularvolumina der entsprechenden Säuren durch Subtraktion des dem Wasserstoffatom zukommenden Volumens (5·5) bestimmt.

Das Volumen der SO_4-Gruppe wurde auf zwei verschiedene Arten berechnet, einmal aus dem Molekularvolumen der Verbindung H_2SO_4, H_2O durch Subtraktion von $(H_2O + 2H)$, woraus sich der Wert 36 ergibt, und andererseits aus den Koppschen Werten, indem das Volumen des doppelt an Schwefel gebundenen Sauerstoffs gleich dem des doppelt an Kohlenstoff gebundenen gesetzt wurde. Dieses Verfahren ergibt das Molekularvolumen der SO_4-Gruppe gleich 63. Der erhebliche Unterschied beider Werte rührt zum Teil daher, dass der letztere für siedende Schwefelsäure gelten müsste. Die Abhängigkeit der Atom- und Molekularvolumina von der Temperatur wurde aber allgemein vernachlässigt, da das Eigenvolumen des Moleküls im Vergleich zum Gesamtvolumen des wasserumhüllten Ions so klein ist, dass, wie das Beispiel der SO_4-Gruppe zeigt, selbst Ungenauigkeiten von 100% in dem Wert des Molekularvolumens das Bild noch nicht wesentlich ändern.

Unsicher war auch die Bestimmung des Volumens der NH_4-Gruppe, da flüssige Ammoniumverbindungen nicht bekannt sind. Es wurde einmal gleich $4 \cdot 5{\cdot}5 + 4{\cdot}5 = 26{\cdot}5$ gesetzt, da sich aus einfachern, flüssigen organischen Aminen z. B. aus Äthylamin und Diäthylamin das Atomvolumen des Stickstoffs zu 4·5 berechnet[1]). Zweitens wurde es gleich

[1]) Bei der Bildung komplizierterer org. Amine und anderer Stickstoffverbindungen findet offenbar eine Kontraktion statt, da sich aus ihnen das Atomvolumen des Stickstoffs unmöglich klein, selbst negativ ergibt. Vgl. dazu Horstmann, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 766 (1887).

dem Molekularvolumen des flüssigen Ammoniaks (27·3) vermehrt um das Atomvolumen des Wasserstoffs gesetzt, woraus sich der Wert 33 ergibt.

Vergleicht man nun den Radius, der sich aus der Beweglichkeit berechnet (R), der also dem wasserumhüllten Ion zukommt, mit dem Radius des Atoms selbst (r), so ergibt sich als Differenz bei einer auffallend grossen Zahl einfacher Ionen sehr nahe der Durchmesser eines Wassermoleküls[1]). Ein Blick in die Tabelle zeigt, dass der Ausdruck $\frac{R-r}{2r_w}$, in welchem r_w den Radius eines Wassermoleküls (1·626) bezeichnet, bei all den Ionen, die man bisher als wenig hydratisiert angenommen hat — ich will sie Ionen der ersten Art nennen — annähernd gleich eins ist.

Tabelle 3.

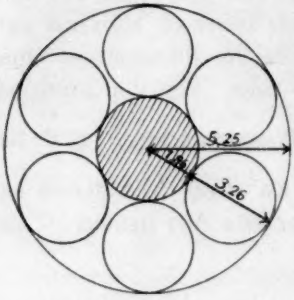
Wasserhüllen berechnet aus den Beweglichkeiten der Ionen.

$r_w = 1{\cdot}626$. $u_H = 315$.
$R_H = r_H = 1{\cdot}09$.

Ion	Beweglichkeit	r	R	$\frac{R-r}{2r_w}$	$\frac{R}{r}$	v	V	$\mathfrak{H}$
Cs'	68	2·57	5·05	0·8	2·0	71	528	13
Rb'	67·5	2·21	5·09	0·9	2·3	57	554	14
K'	64·6	2·20	5·32	1·0	2·4	45	630	16
NH_4'	64	1·87—1·99	5·37	1·1—1·0	2·7	27—33	651	17
Tl'	66·0	1·6	5·21	1·1	3·2	17	592	16
J'	66·5	1·84	5·17	1·0	2·8	26	579	15
Br'	67·0	1·84	5·13	1·0	2·8	26	566	15
Cl'	65·5	1·86	5·25	1·0	2·8	27	608	16
NO_3'	61·7	2·04	5·57	1·1	2·7	35	727	19
CNS'	56·6	2·31	6·07	1·2	2·6	52	940	25
ClO_4'	64	2·30	5·37	0·9	2·3	51	651	17
Ag'	54·3	1·33	6·33	1·5	4·8	10	1065	29
Na'	43·5	1·76	7·90	1·9	4·5	23	2060	66
Li'	33·4	1·42	10·03	2·6	7·3	12	4240	120
ClO_3'	56·2	2·10	6·12	1·5	2·9	39	960	26
OH'	174	1·47	1·98	0·16	1·3	13	33	1
Pb''	2 . 61	1·63	5·63	1·2	3·5	18	747	20
Ba''	2 . 55	2·05	6·25	1·3	3·0	36	1020	(27)
Sr''	2 . 51	2·03	6·74	1·4	3·3	35	1280	(35)
Ca''	2 . 51	1·80	6·74	1·5	3·7	25	1280	(35)
Mg''	2 . 45	1·50	7·64	1·9	5·1	14	1870	(52)
Cu''	2 . 46	1·20	7·47	1·9	6·2	7·2	1750	(48)
SO_4''	2 . 68	2·05—2·50	5·05	0·9—0·8	2·5—2·0	36—63	542	14

[1]) Dieser ist natürlich in demselben Masse auszudrücken wie die der Atome in der Lösung. Denn die Komponenten eines Ions, wozu auch die Wasserhülle

Zur bessern Veranschaulichung diene die folgende Figur, die einen Querschnitt durch ein Ion darstellt. Der innere Kreis bezeichnet den Umfang des Atoms. Der äussere den Umfang, der sich aus der Beweglichkeit ergibt. Der Zwischenraum lässt sich gerade mit Wassermolekülen in einer Lage ausfüllen.



Die ungefähre Anzahl der ein Ion umhüllenden Wassermoleküle ergibt sich aus der Überlegung, dass die Summe der Volumina der Kugeln, die in einen Würfel hineingehen, etwa gleich dem halben Volumen des Würfels ist. Mit einiger Annäherung gilt diese Beziehung auch für unsern Fall. Wir werden also keinen allzu grossen Fehler begehen, wenn wir die Anzahl der Mole Wasser, welche die einfachern einwertigen Ionen umhüllen, gleich dem Volumen der Kugelschale, die durch die mit R und r beschriebenen Kugelflächen begrenzt wird, dividiert durch das doppelte Molekularvolumen des Wassers setzen.

Einige der einwertigen Ionen, die als Ionen der zweiten Art bezeichnet seien, zeigen bedeutendere Abweichungen von dem eben geschilderten Verhältnis. Eine Unregelmässigkeit in den Beweglichkeitswerten, die auf Komplexsalzbildung zurückzuführen wäre, kommt hier, da es sich um sehr verdünnte Lösungen handelt, wohl nicht nennenswert in Betracht. Bei diesen Ionen ist also eine stärkere Wasserumhüllung anzunehmen. Zum Teil mag die auffallend geringe Beweglichkeit, vor allem beim Lithium, auch auf eine Abweichung des wasserumhüllten Ions von der Kugelform und die dadurch verursachte Vergrösserung der Reibung zurückzuführen sein. Eine solche Beziehung liegt z. B. bei den Anionen organischer Säuren vor, die in der Tabelle 4 angeführt sind. Die dort angegebenen Beweglichkeiten sind dem Lehrbuch der Elektrochemie von Arrhenius[1]) entnommen und gelten für eine Temperatur von 25°. Die Beweglichkeit des Wasserstoffions wurde für diese Temperatur unter Benutzung des von Kohlrausch angegebenen Koeffizienten ($\alpha = 0{\cdot}0154$) umgerechnet.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, nimmt mit Vergrösserung des

---

zählt, müssen sich in jeder Beziehung gleich verhalten. Wenn also das Ion als Ganzes in der Lösung nur $^1/_{27}$ von seinem Volumen im Gaszustande zeigt, muss sowohl der Kern als auch die Wasserhülle auf $^1/_{27}$ ihrer Grösse im Gaszustande zusammengedrückt sein.

[1]) J. A. Barth, Leipzig 1910, S. 138.

Tabelle 4.

Scheinbares Ionenvolumen und Molekularvolumen bei organischen Säureionen.

Ion	Beweglichkeit bei 25°	r	R	$\frac{R-r}{2r_w}$	$\frac{R}{r}$
HCO_2'	59·6	1·98	6·22	1·3	3·1
$CH_3—CO_2$	46·0	2·31	8·06	1·8	3·5
$C_2H_5—CO_2'$	41·6	2·55	8·91	2·0	3·5
$C_5H_{11}—CO_2'$	34·2	3·14	10·85	2·4	3·5

Moleküls die Differenz $R—r$ beständig zu, während das Verhältnis $\frac{R}{r}$ schnell einen konstanten Wert annimmt. Da die Gestalt der Ionen mit steigendem Molekulargewicht immer mehr von der Kugelform abweicht, ist ihre Geschwindigkeit geringer, als sie dem Volumen nach sein müsste. Bei solchen Ionen lässt sich also die Wasserumhüllung nicht aus der Beweglichkeit berechnen. Die Konstanz des Verhältnisses $\frac{R}{r}$, die besagt, dass die Beweglichkeit umgekehrt proportional dem scheinbaren Radius des den Kern bildenden Moleküls ist, scheint anzudeuten, dass hier die Vergrösserung der Wasserumhüllung und des Moleküls selbst einander parallel gehen, so dass also auch hier nur eine einfache Wasserhülle wie bei den einwertigen Ionen (der ersten Art) vorhanden ist.

Durch Abweichung von der Kugelgestalt ist offenbar auch die Unregelmässigkeit in der Differenz $R—r$ beim Hydroxylion bedingt. Aus dem Unterschied zwischen dem Volumen der Hydroxylgruppe, das aus den Koppschen Werten berechnet wurde, und dem aus der Leitfähigkeit berechneten Volumen des Hydroxylions ergibt sich eine Wasseranlagerung von etwas oberhalb einem Mol. Dass in unendlicher Verdünnung jedes Hydroxylion gerade ein Mol Wasser gebunden hält, dürfte ein sehr wahrscheinliches Ergebnis sein. Der Umstand, dass die aus der Differenz der Volumina gefundene Zahl 1·1 10% zu gross ist, würde also auch hier auf einer Abweichung von der Kugelgestalt beruhen.

Für die zweiwertigen Ionen liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Mit Ausnahme des Sulfations und höchstens noch des Bleiions zeigen sie alle für das Verhältnis $\frac{R-r}{2r_w}$ von 1 bedeutend abweichende Werte. Ausser den für das Lithium schon angeführten Ursachen kommt bei ihnen noch eine Beeinflussung der Beweglichkeit durch unvollständige Dissociation in Frage. Auch wird die Wasserumhüllung der

nicht vollständig dissociierten Moleküle eine ganz andere sein als die der gänzlich dissociierten. Diese beiden Einflüsse kommen bei der Berechnung der Wasserhüllen nach der Stokesschen Regel in einem einander entgegengesetzten Sinne zur Geltung. Wenn also auch die bei den zweiwertigen Ionen auftretenden Abweichungen durchaus nicht gegen die obige Berechnung der Wasserhüllen bei einfachern Ionen sprechen, so sind doch diese bei den zweiwertigen kaum noch mit Anspruch auf einige Genauigkeit ableitbar.

Im Sinne der Wernerschen Anschauung wird man annehmen können, dass zum Beispiel sechs Moleküle chemisch gebunden sind, und dass sich eine Anzahl anderer Moleküle zwischen diese sechs in den Ecken eines Oktaeders befindlichen einlagert, um den Komplex mehr der Kugelgestalt zu nähern, indem sie mit den andern zusammen dann die Ecken eines Rhombendodekaeders (12), Triakisoktaeders (14) oder Hexakisoktaeders (24) bilden. Je nach den spezifischen Eigenschaften der Zentralatome würden sich durch unvollkommene Symmetrie u. dgl. Abweichungen von diesen Zahlen ergeben. Den Ionen der zweiten Art (Silber, Natrium, Lithium) kommt aber offenbar eine doppelte Wassersphäre zu. Die Zahl der in der innern Sphäre befindlichen Wassermoleküle ist hier vielleicht nur gering, da das Adhäsionswasser wohl nicht in sie eindringen wird. Für die Molekülzahl der Gesamtumhüllung ist dies jedoch von geringem Einfluss, da diese wesentlich durch die in der äussern Sphäre befindlichen Moleküle bestimmt wird. Mit Zunahme der Konzentration muss die Zahl der chemisch gebundenen Wassermoleküle abnehmen. Gleichzeitig werden dann aber auch die mechanisch zwischen diesen eingelagerten Wassermoleküle abgestossen werden. Bei den Ionen der zweiten Art wird nun zunächst die äussere Hülle abgesprengt werden. Es wird dann jedoch Adhäsionswasser in die gebliebene innere Sphäre eintreten, so dass also diese Ionen auch in weniger verdünnten Lösungen noch eine bedeutend stärkere Wasseranlagerung zeigen werden als die Ionen der ersten Art.

Zusammenfassung.

Bei der Bestimmung der Ionenhydratation hat man zwischen einer durch chemische Kräfte bedingten Wasseranlagerung an die Ionen (hydratisierte Ionen) und einer mechanischen Adhäsion des Wassers an dieselben (hydadhärente Ionen) zu unterscheiden. Je nach der bei einer Messung angewandten Methode wird man nur den Betrag der einen oder die Summe beider (die Wasserhülle) erhalten.

Die bisher für eine messende Verfolgung des Hydratproblems

fruchtbarsten Methoden sind die, welche auf der Bestimmung der bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen stattfindenden Wasserüberführung beruhen. Aus ihnen ergeben sich die gesamten Wasserhüllen der Ionen, jedoch nicht direkt, sondern erst durch Kombination mit einer andern Funktion der Wasserumhüllung.

Durch Kombination von Wasserüberführung und Ionenbeweglichkeit haben Riesenfeld und Reinhold die Grössen der Wasserhüllen der Ionen zu ermitteln versucht. Sie bestimmten die Wasserüberführung in unendlich verdünnten Lösungen aus der Abhängigkeit der experimentellen (Hittorfschen) Überführungszahl von der Konzentration. Da die hierzu notwendige Voraussetzung einer Konstanz der wahren Überführungszahl unterhalb 0·1-normal kaum je zutrifft, dürften die von ihnen berechneten Wasserüberführungswerte falsch sein.

In mässiger Verdünnung haben Washburn und Buchböck die Wasserüberführung bei einigen Elektrolyten bestimmt. Die Kombination ihrer Werte mit den Ionenbeweglichkeiten ist aber deshalb nicht möglich, weil die letztern nur in unendlicher Verdünnung bekannt sind und sich bei Annahme einer Hydratation mit der Konzentration ändern müssen.

Wenn man die Wasserstoffionen als unhydratisiert annimmt, kann man die Wasserhüllen der Ionen in unendlich verdünnten Lösungen direkt durch Vergleich der Beweglichkeiten unter Anwendung der Stokesschen Formel ermitteln. Es ergibt sich dann die bemerkenswerte Tatsache, dass (Kugelgestalt vorausgesetzt) in einer auffallend grossen Anzahl von Fällen der Radius des wasserumhüllten Ions sich gerade um den Durchmesser eines Wassermoleküls von dem Radius des Ionenkerns unterscheidet. Es liegt deshalb die Annahme nahe, dass bei diesen Ionen das den Kern bildende Atom gerade mit einer Lage von Wassermolekülen bedeckt ist. Für die einwertigen Ionen ergeben sich so folgende Wasserhüllen (zum Vergleich sind auch die von Riesenfeld und Reinhold erhaltenen Werte angegeben):

Ion	$H^{\cdot}$	$Cs^{\cdot}$	$Rb^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$NH_4^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$Li^{\cdot}$	$Tl^{\cdot}$	$Ag^{\cdot}$
Mole Wasser	0	13	14	16	17	<66	<120	16	29
Desgl. n. R. u. R.	0·2	—	—	22	—	71	158	—	37

Ion	OH'	J'	Br'	Cl'	ClO_4'	ClO_3'	NO_3'	CNS'
Mole Wasser	1	15	15	16	17	26	19	25
Desgl. n. R. u. R.	11	20	20	21	—	35	25	—

Diese Wasserhüllen setzen sich aus Hydrat- und Adhäsionswasser zusammen und lassen sich daher gut mit den Anschauungen von Werner in Einklang bringen.

Herrn Prof. Dr. E. H. Riesenfeld möchte ich auch an dieser Stelle für die Anregung zur vorliegenden Untersuchung und sein stetes Interesse an ihr meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Freiburg i. Br., Chemisches Institut, Naturw.-mathem. Abteilung.
November 1914.

Die Metastabilität der Metalle als Folge von Allotropie und ihre Bedeutung für Chemie, Physik und Technik. II.

Von

Ernst Cohen.

(Eingegangen am 12. 8. 14.)

Die spezifische Wärme der Metalle I.

1. In meiner ersten Mitteilung[1]) habe ich darauf hingewiesen, dass man die physikalischen Konstanten der Metalle, wie man dieselben bisher kannte, als zufällige Werte zu betrachten hat, die eine Funktion der thermischen Vorgeschichte des untersuchten Materials sind. Ich schrieb damals: Überlegt man sich, welche wichtige Rolle die spezifische Wärme der Metalle gerade in den letzten Jahren in der Chemie und Physik spielt, so liegt es auf der Hand, dass es notwendig ist, die Revision dieser Konstante zur Hand zu nehmen.

2. Bei eingehender Untersuchung der ältern Literatur über die spezifische Wärme der Metalle habe ich gefunden, dass dieselbe bereits Material enthält, aus dem sich unzweideutig ergibt, dass diese Konstante tatsächlich eine Funktion der thermischen Vorgeschichte des untersuchten Materials ist. Im Jahre 1892 hat Le Verrier nämlich eine Abhandlung veröffentlicht unter dem Titel: „Sur la chaleur spécifique des métaux“[2]), in welcher er seine diesbezüglichen Messungen am Kupfer, Zink, Blei, Aluminium und Silber beschreibt. Die kalorimetrischen Messungen wurden zwischen 0 und 1000° ausgeführt, und zwar nach dem Mischungsverfahren. Die Temperatur des betreffenden Metalls im Augenblicke des Eintauchens in das Kalorimeter wurde mittels eines Le Chatelierschen Pyrometers ermittelt.

3. Le Verrier hat nun festgestellt, dass die mittlere spezifische Wärme annähernd konstant bleibt in einem Temperaturintervall, das 200—300° nicht überschreitet. Sodann tritt eine plötzliche Änderung ein, wie dies auch von Pionchon beim Eisen, Nickel und Kobalt ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 431 (1914).

[2]) Compt. rend. 114, 907 (1892).

funden wurde[1]). „Die Änderung der Gesamtwärme (der Wärmemenge, die erfordert wird zum Erwärmen von 0° auf t^0) mit der Temperatur lässt sich somit nicht durch eine kontinuierlich verlaufende Kurve darstellen, sondern durch eine solche, die Knicke enthält". In der Nähe dieser Knicke ist der Zustand der betreffenden Methode nicht nur allein eine Funktion ihrer Temperatur, sondern gleichfalls von der thermischen Vorgeschichte. Infolge der Verzögerungen, die in den Zustandsänderungen (changements d'état) des Metalls auftreten, findet man für die Gesamtwärme beim Abkühlen einen andern Wert als beim Erwärmen. Wird ein bestimmtes Metallstück mehrmals erwärmt und abgekühlt, so findet man nicht dieselben Werte für die Gesamtwärme. Fängt man bei niedriger Temperatur an und kehrt dorthin zurück, nachdem man die Temperatur des Knickes überschritten hat, so erhält man nicht eine einzige Kurve, sondern einen geschlossenen Zyklus.

4. Dies ist nun gänzlich das Bild, das man auf Grund der dilatometrischen und elektromotorischen Messungen erwarten würde, die ich gemeinschaftlich mit den Herren Helderman und Moesvøld am Kupfer, Kadmium, Zink und Wismut ausgeführt habe, und die zu dem Schlusse führten, der oben erwähnt wurde.

5. Die Le Verriersche Untersuchung enthält eine Anzahl interessanter Daten, die hier im Zusammenhang mit unsern dilatometrischen und elektromotorischen Ergebnissen näher betrachtet werden sollen (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1.

Temperatur	Mittlere spez. Wärme	Gesamtwärme
	Pb.	
0—230°	0·038	$0{\cdot}038\,t$
220—250	Fast Null	Fast konstant
250—300	0·045	$8{\cdot}15 + 0{\cdot}0465\,(t - 250)$
	Zn.	
0—110°	0·096	$0{\cdot}096\,t$
100—140 (sehr veränderlich)	Absorption von 0·8 Kal. in der Nähe von 110°	—
110—300	0·105	$11{\cdot}36 + 0{\cdot}105\,(t - 110)$
300—400	0·122	$31{\cdot}4 + 0{\cdot}122\,(t - 300)$ Wächst schnell oberhalb 400° und erreicht bei 410° kurz vor dem Schmelzpunkte den Wert von 46 Kal.

[1]) Compt. rend. **102**, 675, 1454 (1886); **103**, 1122 (1886), Ausführlich: Ann. Chim. Phys. [8] **11**, 33 (1887).

Temperatur	Mittlere spez. Wärme	Gesamtwärme
	Al.	
0—300°	0·22	$0{\cdot}22\,t$
300—530	0·30	$65 + 0{\cdot}30\,(t - 300)$
530—560	—	Absorption von 10 Kal. bei 535°
540—600	0·46	$139 + 0{\cdot}46\,(t - 530)$; 170 Kal. bei etwa 600°; steigt schnell und übersteigt 200 Kal. unter dem Schmelzpunkte (620°)
	Ag.	
0—260°	0·0565	$0{\cdot}0565\,t$
260—660	0·075	$14{\cdot}7 + 0{\cdot}075\,(t - 260)$
660—900	0·066	$44{\cdot}7 + 0{\cdot}066\,(t - 600)$; 62 Kal. bei etwa 930°, etwas unterhalb des Schmelzpunkts
	Cu.	
0—360°	0·104	$0{\cdot}104\,t$
320—380	0·104	Absorption von 2 Kal. bei etwa 350°
360—580	0·125	$37{\cdot}2 + 0{\cdot}125\,(t - 360)$
560—600	0·125	Absorption von 2 Kal. bei etwa 580°
580—780	0·09	$37 + 0{\cdot}09\,(t - 580)$
740—800	0·09	Absorption von 3·5 Kal. bei etwa 780°
780—1000	0·118	$92 + 0{\cdot}118\,(t - 800)$; 117 Kal. bei etwa 1020°

Die Kurve, die den Verlauf der Gesamtwärme des Kupfers als Funktion der Temperatur darstellt, besteht aus vier Teilen. Bei 350° tritt eine Absorption von 2 Kal. sein, bei 580° eine solche von 2 Kal., während bei 780° eine Wärmemenge von 3·5 Kal. aufgenommen wird.

Während unsere dilatometrischen Versuche am Kupfer[1]) gezeigt haben, dass mehr als zwei Modifikationen dieses Metalls existieren, hat Le Verrier also bereits vor uns das nämliche auf anderem Wege gefunden. Die Bedeutung seiner Ergebnisse (vgl. Tabelle 1) ist indes bisher unbeachtet geblieben. Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Umwandlungstemperaturen, die man aus den Beobachtungen Le Verriers ableiten würde, infolge der hartnäckigen Verzögerungserscheinungen in den meisten Fällen zu hoch sein würden[2]). Eine nähere Untersuchung an den reinen Modifikationen wird hier Licht bringen müssen.

6. Auch beim Blei ist auf Grund des Le Verrierschen Zahlenmaterials auf die Existenz einer Umwandlungstemperatur zu schliessen,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 419 (1914).

[2]) Bei Wiederholung dieser Untersuchungen wird auch die von Le Verrier benutzte Temperaturskala einer Revision zu unterziehen sein, da seitdem die Schmelzpunkte der Metalle genauer ermittelt worden sind.

die bisher unbekannt ist. Versuche nach dieser Richtung befinden sich in meinem Laboratorium im Gange.

7. Ganz das nämliche gilt für Silber.

8. Beim Aluminium tritt nach Le Verrier bei 535° eine Wärmeabsorption von 10 Kal. ein. Bemerkenswert ist, dass die von Dittenberger[1]) zehn Jahre nach der Le Verrierschen Veröffentlichung in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführten Messungen ergaben, dass bei diesem Metall zwischen 500 und 600° eine Umwandlungstemperatur vorliegt. Auf diese Tatsache gedenke ich später ausführlich zurückzukommen, auch im Zusammenhang mit der technisch wichtigen Frage über den Zerfall von Aluminiumgegenständen bei Zimmertemperatur, ein Übelstand, der sowohl in der Industrie, wie im täglichen Leben zu Klagen Anlass gibt.

9. Dass andere Forscher[2]) nach Le Verrier die genannten Umwandlungspunkte nicht beobachtet haben, ist wohl der Tatsache zuzuschreiben, dass dieselben nicht, wie jener, ihre Präparate mehrmals höhern Temperaturen ausgesetzt haben. Auch wir beobachteten bei unsern dilatometrischen Versuchen an den verschiedenen von uns studierten Metallen, dass solch ein Umwandlungspunkt um mehr als 100° überschritten werden kann, ohne dass die betreffende Umwandlung eintritt. Wiederholtes Abkühlen und Erwärmen dagegen bringt dieselbe in Gang. Da die Mittel zur Hebung der Verzögerungserscheinungen nunmehr bekannt geworden sind, ist es ein Leichtes, diese Verzögerungen zu umgehen. Eine systematische Untersuchung der spezifischen Wärmen der Metalle mit Änderung deren thermischen Vorgeschichte ist nunmehr möglich geworden. Diesbezügliche Messungen sind im Gange.

---

[1]) Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 46, 1532 (1902).

[2]) Vgl. z. B. Schübel, Zeitschr. f. anorg. Chemie 87, 81 (1914).

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
Im Juni 1914.

Physikalisch-chemische Studien am Kadmium. II.

Von

Ernst Cohen und W. D. Helderman.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 2. 14.)

Einleitung.

In unserer ersten Mitteilung über das Kadmium[1]) wurde darauf hingewiesen, dass ein unweit 60° gelegener Umwandlungspunkt seine Lage mit der thermischen Vorgeschichte des benutzten Materials ändert. Die vorliegende Untersuchung bezweckt, in erster Linie den Sachverhalt nach dieser Richtung hin näher zu studieren, während auch das elektromotorische Verhalten des Kadmiums eingehend erörtert werden soll.

1. Der Einfluss der thermischen Vorgeschichte auf die Umwandlungen des Kadmiums.

1. In unserer ersten Mitteilung waren wir auf Grund der dort beschriebenen pyknometrischen und dilatometrischen Messungen zu dem Schlusse gelangt, dass das Kadmium unweit 60° einen Umwandlungspunkt aufweist, und dass sich dieses Metall, wie man es bisher kannte, infolge der starken Verzögerungen, die bei der betreffenden allotropen Umwandlung auftraten, im metastabilen Zustande befindet. Ausserdem waren Andeutungen vorhanden, dass mehr als zwei allotrope Formen auftreten können. Der Einfluss der thermischen Vorgeschichte auf die betreffende Umwandlungstemperatur deutet tatsächlich auf ein solches Verhalten. Nun waren die Präparate, die beide 64·9° als Umwandlungstemperatur ergeben hatten, insofern verschieden, als das Präparat, für welches im Dilatometer (Tabelle I der ersten Mitteilung) 64·9° gefunden war, nach jener Bestimmung während 30 Stunden im Dilatometer (also im Kontakt mit Paraffinöl!) auf 100° gehalten war. Erst nach jener Zeit wurden die in Tabelle 2 verzeichneten Messungen ausgeführt. Beim Fortsetzen der Untersuchung erhielten wir den Eindruck, dass dieser

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 409 (1914).

Unterschied in der Vorgeschichte nicht genügte, um feststellen zu können, ob eine dritte Modifikation eine Rolle spielt. Es wurden deshalb neue Versuche ausgeführt, die auf folgender Überlegung fussten:

2. Macht man die Voraussetzung, dass in unserem früher untersuchten Präparat K_2 (erste Mitteilung) ursprünglich mehr als zwei Modifikationen vorhanden waren, so liegt die Möglichkeit vor, dass infolge des vierundzwanzigstündigen Erwärmens auf 101° in der Kadmiumsulfatlösung der grössere Teil der bei höherer Temperatur stabilen Modifikation sich bereits vor dem Dilatometerversuch in die β-Form umgewandelt hat. In diesem Falle hätte das Erwärmen auf 100°, das nach dem Dilatometerversuch stattfand, einen merklichen Einfluss auf die Lage des Umwandlungspunktes nicht mehr ausüben können. Man würde dann, wie die Tabellen 1 und 2 der ersten Mitteilung faktisch zeigen, auch nach dem Erwärmen die nämliche Umwandlungstemperatur finden.

3. Wir haben nunmehr die thermische Vorgeschichte des Präparates K_2 sehr stark abgeändert. Zu diesem Zwecke wurde K_2 nach den genannten Dilatometerversuchen geschmolzen, in Wasser abgeschreckt und sofort, also ohne vorhergehende Behandlung mit Kadmiumsulfatlösung bei 101°, in der früher beschriebenen Art und Weise dilatometrisch untersucht. Dabei wurde die Temperatur innerhalb $^3/_{1000}°$ auf 70·0° gehalten.

Es trat in $3^3/_4$ Stunden ein Fallen des Meniskus um 143 mm ein, während früher (erste Mitteilung) bei der nämlichen Temperatur eine starke Steigung beobachtet worden war.

4. Zur nähern Kontrolle dieses Ergebnisses wurde nunmehr der folgende Versuch angestellt: Ein frisches Präparat (etwa 300 g) von Kahlbaum, welches wir K_3 nennen wollen, wurde geschmolzen, abgeschreckt und in Form von Drehspänen in ein mit Paraffinöl und massiven Glaskügelchen beschicktes Dilatometer gegeben. Bei keiner Temperatur wischen 50 und 100° liess sich irgendwelche Umwandlung konstatieren (vgl. § 8 unserer ersten Mitteilung). Wir setzten nun etwa 100 g des Präparates K_2 zu, welches während etwa 12 Stunden in einer Kadmiumsulfatlösung auf etwa 50° gehalten war. Die Ölsäule des Dilatometers zeigte nun:

Bei 50·0° in $5^1/_2$ Stunde ein Fallen von 167 mm
„ 70·0° „ $7^1/_2$ „ „ „ „ 213 „

ganz in Übereinstimmung mit dem in § 3 mitgeteilten.

5. Die nachstehenden Versuche zeigen mehr quantitativ, welchen Einfluss die thermische Vorgeschichte auf den Umwandlungspunkt ausübt.

Eine neue Sendung „Kadmium Kahlbaum“ (K_4) teilten wir in zwei Teile [$(K_4)_I$ und $(K_4)_{II}$] von je 500 g. $(K_4)_I$ wurde auf der Drehbank zu kleinen Schilfern verarbeitet und ohne weiteres sofort dilatometrisch untersucht. Bei 69·9° senkte sich das Öl in $25^1/_4$ Stunde um 456 mm. $(K_4)_{II}$, das in der nämlichen Weise bearbeitet war, erwärmten wir während 5·24 Stunden in einer Kadmiumsulfatlösung auf 100°.

Die dilatometrische Untersuchung (Lumen der Kapillare, wie immer, 1 mm) ergab die in Tabelle 1 mitgeteilten Resultate.

Tabelle 1.

Temp.	Dauer der Beobachtungen in Stunden	Steigung des Öls in mm	Steigung des Öls in mm pro Stunde
49·6°	$^1/_6$	— 100	— 600
60·4	$^1/_2$	— 125	— 250
62·5	$^2/_3$	— 14	— 21
63·1	$^1/_2$	+ 15	+ 45
63·7	$^1/_3$	+ 83	+ 249
69·6	$^1/_{12}$	+ 225	+ 2700

Hieraus würde man auf eine Umwandlungstemperatur bei 62·8° schliessen.

6. Nachdem dieses Präparat während 7·24 Stunden bei 100° in einer Kadmiumsulfatlösung erwärmt worden war, wurde es im Dilatometer, in Berührung mit Paraffinöl, während 24 Stunden auf 145°, sodann während 24 Stunden auf 270° (d. i. nur 30° unterhalb des Schmelzpunktes von *Cd*) erwärmt.

Erst nachdem wir das Metall während 2·24 Stunden in einer Kadmiumsulfatlösung auf 50° erwärmt hatten, gelang es uns, die Umwandlung wieder in Gang zu setzen. Eine neue dilatometrische Bestimmung ergab sodann die in Tabelle 2 verzeichneten Resultate:

Tabelle 2.

Temp.	Dauer der Beobachtungen in Stunden	Steigung des Öls in mm	Steigung des Öls in mm pro Stunde
60·0°	$^1/_2$	— 105	— 210
63·0	$^1/_3$	— 11	— 33
63·5	$1^1/_6$	— 8	— 6
64·0	$1^1/_6$	+ 22	+ 18
69·0	$^1/_6$	+ 58	+ 348

Der Umwandlungspunkt hat sich nunmehr nach 63·4° verschoben.

7. In der beschriebenen Weise führten wir eine grössere Anzahl von Versuchen aus, bei denen die thermische Vorgeschichte des Metalls

in möglichst weiten Grenzen geändert wurde. Die äussersten Werte, die für die (scheinbare) Umwandlungstemperatur gefunden wurden, waren 69·3°, bzw. 61·3°.

8. Aus obigem ergibt sich zur Genüge, dass die Bestimmung der wahren Umwandlungstemperatur $Cd\ \alpha \rightleftarrows Cd\ \beta$, sowie auch die Reindarstellung der betreffenden Modifikationen wenn nicht unmöglich, dann aber doch sehr schwierig wird. Wir haben deshalb untersucht, ob es nicht möglich wäre, eine scharf definierte Modifikation des Kadmiums herzustellen mit Umgehung höherer Temperaturen.

Wir stellten uns deshalb eine grössere Menge elektrolytischen Kadmiums auf folgendem Wege dar: Eine Kadmiumsulfatlösung wurde mit überschüssiger Ammoniaklösung behandelt, bis der anfangs sich bildende Niederschlag wieder völlig in Lösung gegangen war. Diese Lösung wurde zwischen einer Elektrode aus Kadmium („Kahlbaum") und einem Platinblech (26 qcm Oberfläche, Stromstärke 20 bis 25 Amp.) der Elektrolyse unterworfen.

Das die Lösung enthaltende Gefäss war von Eis umgeben, so dass die Temperatur der Lösung unterhalb 40° blieb. Ein Wittscher Glasrührer, von einem Motor getrieben, hielt die Flüssigkeit möglichst homogen. Das in dieser Weise hergestellte Metall bildet feine Nadeln. Dieselben wurden in verdünnte Schwefelsäure gegeben, sodann mit Wasser, Alkohol, bzw. Äther gewaschen und bei etwa 40° getrocknet.

Die Einschlüsse, welche ein so hergestelltes Metall enthält, spielen bei dem dilatometrischen Verfahren keine Rolle. Zu pyknometrischen Messungen lässt das Material sich nicht verwenden[1]). Zu den dilatometrischen Versuchen benutzten wir etwa 170 g des Materials. Da es sehr fein zerteilt ist, lässt die Luft sich nur schwierig daraus entfernen. Durch Anwendung einer Gaedeschen Luftpumpe, mit der wir das Dilatometer während einer Stunde in Verbindung liessen, gelingt es indes vollkommen. Das benutzte Paraffinöl war zuvor mit metallischem Kadmium unter Erwärmen ausgekocht worden.

A priori liess sich erwarten, dass, falls sich bei der Elektrolyse nur eine einzige Modifikation gebildet hatte, die Umwandlung gar nicht oder nur schwierig von statten gehen würde, infolge des Fehlens von Keimen einer zweiten Modifikation. Ausserdem hatten unsere frühern Versuche (§ 8 unserer ersten Mitteilung) ergeben, dass selbst in Gegenwart einer zweiten Modifikation die Umwandlung ausbleiben kann.

Ganz in Übereinstimmung hiermit ist denn auch die Tatsache, dass

[1]) Vgl. Ernst Cohen und E. Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie 50, 225 (1905).

unsere ersten Versuche mit dem elektrolytischen Material weder bei 50, noch bei 80, bzw. 100° irgendein Resultat ergaben.

Nachdem das Öl entfernt war, reinigten wir das Metall des Dilatometers mit Äther, beliessen es während 12 Stunden bei 100°, sodann während 2·24 Stunden bei 50° in Berührung mit einer Kadmiumsulfatlösung und brachten es dann in ein Dilatometer. Tabelle 3 enthält die Resultate, welche jetzt erhalten wurden:

Tabelle 3.

Temp.	Dauer der Beobachtungen in Stunden	Steigung des Öls in mm	Steigung des Öls in mm pro Stunde
71·0°	$^3/_4$	− 351	− 468
94·8	$^1/_4$	+ 132	+ 528
70·5	$5^3/_4$	− 267	− 46
70·5	11	+ 47	+ 4
60·0	24	− 138	− 6
70·0	$1^1/_2$	+ 70	+ 46
65·0	$1^1/_2$	− 53	− 38

Es ist somit bei konstanter Temperatur (70·5°) ein Wechsel in der Bewegungsrichtung des Meniskus eingetreten, während der Umwandlungspunkt jetzt zwischen 65 und 70° gefunden wird. Der genannte Wechsel liefert den Beweis, dass auch jetzt (d. h. nach den beschriebenen Manipulationen bei 100 und 50°) mehr als zwei Modifikationen gleichzeitig vorhanden sind.

9. Es liegt die Frage auf der Hand: Welche Form (bzw. Formen) des Kadmiums bilden sich (bei gegebener Temperatur) während der Elektrolyse seiner Salzlösungen?

Sowohl die Versuche von Schaum[1]) wie diejenigen von Ernst Cohen und E. Goldschmidt[2]) haben ergeben, dass sich bei der Elektrolyse von Zinnsalzlösungen sowohl unterhalb wie oberhalb der Umwandlungstemperatur des grauen Zinns in die weisse Form stets weisses Zinn bildet, d. h. unterhalb 18° also stets die metastabile Form.

Um diese (und andere) Fragen beantworten zu können, wandten wir uns nunmehr dem Studium des

2. Elekromotorischen Verhaltens des Kadmiums

zu.

10. Vor längerer Zeit ist von Hulett[3]) eine „low voltage standard cell" beschrieben worden, die nach folgendem Schema gebaut ist:

[1]) Die Arten der Isomerie, Habilitationsschrift, Marburg 1897.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 225 (1905).

[3]) Trans. Americ. Electrochem. Soc. **7**, 353 (1905).

Cd	Kadmiumsulfatlösung beliebiger Konzentration	*Cd*-Amalgam 12·5 Gew.-%

Diese Kette besitzt bei 25·0° eine E. K. von 0·0505 Volt und ist auf 0·0005 Volt reproduzierbar. Wichtig ist die Tatsache, das die Kadmiumelektrode dieses Elements auf galvanischem Wege gebildet sein muss. Hulett wählte dieses Material als negative Elektrode auf Grund der Untersuchungen von Th. W. Richards und Lewis[1]), die gefunden hatten, dass eine solche Elektrode, im Gegensatz mit festen Elektroden, die auf anderem Wege dargestellt sind, ein elektrisch scharf definiertes Material bildet.

Auch bei den piezochemischen Studien von Ernst Cohen und Sinnige[2]) hat sich herausgestellt, dass die Hulettschen Ketten sich tatsächlich vorzüglich reproduzieren lassen.

11. Es möge hier zunächst über die Herstellung solcher Ketten etwas mitgeteilt werden, da dieselben bei unsern weitern Ausführungen eine wichtige Rolle spielen.

In ein Glasröhrchen (Fig. 1 A), von 5 cm Höhe und 1 cm Lumen wird durch den Boden ein dünner Platindraht eingeschmolzen, der an der Innenseite spiralförmig aufgerollt ist. 2—3 cm vom Boden entfernt, wird ein zweiter Platindraht durch die Glaswand geschmolzen. Auch dieser wird in dem Röhrchen spiralförmig aufgerollt. Auf den Boden des Gefässes gibt man 1 ccm eines 12·5 gew.-%igen Kadmiumamalgams, darüber eine Kadmiumsulfatlösung beliebiger Konzentration (auch Kristalle des Salzes dürfen zugegen sein), da die E. K. der Kette unabhängig ist von dieser Konzentration.

Fig. 1.

Sodann wird auf die obere Platinspirale eine gewisse Menge (wenigstens 18 mg) Kadmium auf galvanischem Wege niedergeschlagen.

Zu diesem Zwecke schaltet man die Kette (die wir mit den Buchstaben H. K. bezeichnen wollen) in einen Stromkreis, der einen Akkumulator, ein Milliamperemeter, sowie einen Regulierwiderstand enthält. Man arbeitet mit 1 bis 2 Milliamp. (= 2 bis 4 mg *Cd* pro Stunde).

Nachdem sich die gewünschte Menge Kadmium auf der Spirale gebildet hat, ist die Kette fertig. Eventuell kann dieselbe am obern Ende zugeschmolzen werden.

12. Wir möchten nun ganz speziell die Aufmerksamkeit auf folgende

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 1 (1899).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909).

Worte Huletts lenken, die für unsere fernern Versuche von Bedeutung sind: „The electromotive force of these cells is high when the cadmium is freshly deposited, and the length of time required to reach the normal value seems to depend on the thickness of the deposit. Air free cells and those saturated with $Cd(OH)_2$ behave like the others and I have as yet no explanation of the high e. m. f. of newly constructed cells".

Unsere Tabelle 4 zeigt, welche Änderungen derartige Ketten im Laufe der Zeit aufweisen. Es handelt sich um etwa 1 Millivolt.

Tabelle 4.

Temperatur 25·0°.
E. K. in Volt.

Nr. d. Kette	Sofort nach dem Formieren	Nach 1 Tag	Nach 2 Tagen	Nach 3 Tagen	Nach 4 Tagen	Nach 5 Tagen	Nach 7 Tagen	Nach 8 Tagen
a	0·05156	0·05105	0·05084	0·05078	0·05070	0·05065	0·05052	0·05052
b	0·05143	0·05099	0·05082	0·05076	0·05068	0·05067	0·05054	0·05056
c	0·05154	0·05103	0·05084	0·05076	0·05070	0·05067	0·05056	0·05058
d	0·05151	0·05099	0·05082	0·05076	0·05070	0·05067	0·05056	0·05056
e	0·05162	0·05113	0·05090	0·05084	0·05074	0·05070	0·05058	0·05058

13. Diese, sowie sämtliche weiter unten zu beschreibenden Messungen der E. K. wurden nach dem Poggendorffschen Kompensationsverfahren ausgeführt. Die benutzten Widerstände waren von der Physik.-Techn. Reichsanstalt zu Charlottenburg-Berlin kontrolliert worden. Auch die benutzten Thermometer waren dort beglaubigt. Die beiden benutzten Normalelemente (Weston) befanden sich stets in einem Thermostaten, der auf 25·0° gehalten wurde. Als Nullinstrument kam ein Deprez-d'Arsonvalsches Spiegelgalvanometer zur Verwendung mit Skala und Fernrohr; 0·02 Millivolt liesen sich noch bequem ermitteln.

14. Da es für unsere später zu beschreibenden Messungen sehr wichtig war, die genannte Änderung der E. K. zu beseitigen, haben wir in erster Linie versucht, deren Ursache zu ermitteln. Wir glaubten, dieselbe in dem elektromotorischen Verhalten des Kadmiumamalgams suchen zu müssen, das speziell von H. C. Bijl[1]) eingehend studiert worden ist.

Fig. 2 gibt Bijls Resultate, sofern dieselben für uns von Bedeutung sind. Die Ordinaten stellen die E. K. dar von Ketten, die nach dem Schema:

Cd-Amalgam	Kadmiumsulfatlösung	$Hg_2SO_4 - Hg$
x-Atomprozente	(765·4 g. $CdSO_4 . {}^8/_3\ H_2O$ pro Liter	

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 641 (1902).

zusammengesetzt sind, während die Abszissen Atomprozente Kadmium des benutzten Amalgams angeben. Der Figur lässt sich entnehmen, dass die E. K. der betreffenden Ketten bei 25·0° unabhängig von der Zusammensetzung des benutzten Amalgams ist, solange dessen Konzentration zwischen 9·0 und 24·4 Atomprozenten (d. i. 5·9 und 15·4 Gew.-%)

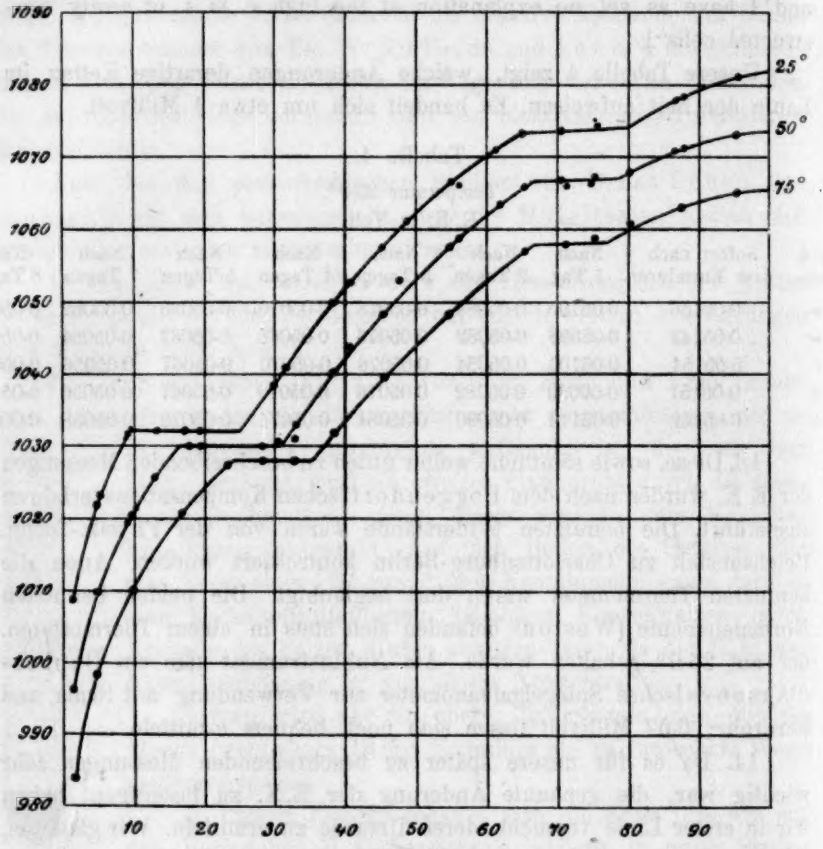


Fig. 2.

Kadmium liegt. Fällt dieselbe indes unterhalb 5·9 Gew.-% (man geht dann von dem Gebiet der heterogenen Amalgame in das der homogenen über, vgl. Fig. 3 in Bijls Abhandlung), so wird die E. K. abhängig von der Zusammensetzung des Amalgams, und zwar in dem Sinne, dass die Potentialdifferenz gegen reines Kadmium mit Abnahme der Konzentration ansteigt.

15. Im Lichte dieser Tatsachen liegt nunmehr die Erklärung der hohen E. K. der H. K. sofort nach dem Formieren auf der Hand. Es

wird nämlich während der Elektrolyse das Kadmium, das sich auf der Platinspirale absetzt, der obern Schicht des 12·5 gew.-%igen Kadmiumamalgams entzogen. Anfänglich bildet dieses ein Zweiphasensystem; die Möglichkeit liegt nun vor, dass diese Schicht infolge der eintretenden Entziehung von Kadmium ein Einphasensystem wird. Dann steigt die E. K. gegen reines Kadmium. Überlässt man die Kette sich selbst, so wird Kadmium in die obere Schicht diffundieren. Dieselbe wird wieder zum Zweiphasensystem, und damit fällt die E. K. der Kette. Schliesslich wird dieselbe konstant.

16. Um die Richtigkeit dieser Auffassung experimentell zu kontrollieren, stellten wir folgenden Versuch an: In ein *H*-förmiges Glasgefäss (Fig. 3, B) brachten wir in der in der Figur angegebenen Art und Weise in beide Schenkel Platinspiralen. Rechts wurde ein 1 gew.-%iges Kadmiumamalgam (99 g Quecksilber, 1 g Kadmium) eingefüllt. Dieses Amalgam bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein vollständig flüssiges Einphasensystem. Das Gefäss wurde weiter mit einer bei 15 Grad halbgesättigten Kadmiumsulfatlösung gefüllt. Man formiert die Kette (Stromstärke 1 Milliampère) in der oben beschriebenen Weise. Nachdem 20 bis 30 mg Kadmium auf der Spirale (links) abgeschieden sind, verbindet man die Kapillare der rechten Seite mit der Wasserstrahlluftpumpe und entfernt durch Saugen das flüssige Amalgam quantitativ. Sodann gibt man in den rechten Schenkel eine Anzahl kleinerer Stücke des 12·5 gew.-%igen Amalgams. Bringt man die so formierten Ketten auf 25·0°, so ergibt sich, dass dieselben nunmehr sofort die richtige E. K. aufweisen (0·0503 Volt). Hiermit dürfte die Richtigkeit unserer obigen Annahme (§ 15) erwiesen sein.

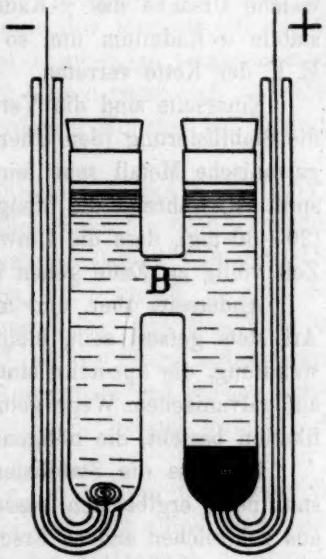


Fig. 3.

17. In der beschriebenen Weise haben wir sämtliche Ketten, die von nun an zur Untersuchung gelangten, formiert: man hat dann nicht mehr, wie es früher der Fall war, 8—14 Tage zu warten, bis deren E. K. konstant ist, sondern kann sie sofort zu den betreffenden Messungen verwenden.

18. Bei der dilatometrischen Untersuchung des Kadmiums, das auf galvanischem Wege hergestellt war (siehe oben § 8), hatten wir gefun-

den, dass dieses Material sich nur dann bei Temperaturen unterhalb 100° umwandelt, wenn es während einiger Zeit bei 50, bzw. 100° in einer Kadmiumsulfatlösung erwärmt worden ist. Die Vermutung liegt auf der Hand, dass sich bei der Elektrolyse ausschliesslich γ-Kadmium bildet (die Modifikation, die bei höherer Temperatur stabil ist). Bei 100° hatte sich diese (in Berührung mit der Kadmiumsulfatlösung) dann in β-Kadmium umgewandelt, bei 50° in α-Kadmium.

Bildet sich tatsächlich bei der Elektrolyse von Kadmiumsulfatlösungen bei gewöhnlicher Temperatur die metastabile γ-Form (analog mit dem, was bei der Elektrolyse von Zinnsalzlösungen unter 18° vor sich geht), so müssten die bisher bekannten Hulettschen Ketten dieses Material als negative Elektrode enthalten. Wandelt sich durch irgendwelche Ursache das γ-Kadmium in das bei gewöhnlicher Temperatur stabile α-Kadmium um, so müsste sich dies durch einen Abfall der E. K. der Kette verraten.

Einerseits sind die Verhältnisse in dieser Kette sehr günstig, um die Stabilisierung (den Übergang in α-Kadmium) hervorzurufen, da das galvanische Metall sehr fein verteilt und von einem Elektrolyten umspült ist, während die Menge, die sich umwandeln muss, so gering ist (20—30 mg), dass die Umwandlung, falls sie einmal eintritt, in kurzer Zeit völlig zu Ende gehen kann.

Anderseits aber, und hierauf muss man bei Untersuchungen dieser Art stets gefasst sein, bleibt die Möglichkeit bestehen, dass die Umwandlung, die spontan eintreten muss, gänzlich ausbleibt, da, falls das auf galvanischem Wege gebildete Metall nur aus einer einzigen Modifikation besteht, die nötigen Keime nicht zugegen sind.

19. Dass die Stabilisierung gewöhnlich tatsächlich nur schwierig stattfindet, ergibt sich ausser aus unsern dilatometrischen Messungen aus zahlreichen andern Erscheinungen. So z. B. aus den Versuchen von W. Jäger[1]), Ernst Cohen[2]), Bijl[3]) und aus denen Huletts[4]), die alle dieselbe E. K. (50 Millivolt bei 25°) fanden für Ketten, die nach dem Schema:

Galvanisches *Cd* | Kadmiumsulfatlösung | *Cd*-Amalgam 12·5 gew.-%ig

zusammengesetzt waren.

Wie hartnäckig die Stabilisierung ausbleiben kann, lässt sich auch

[1]) Wied. Ann. **65**, 106 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 612 (1900).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 641 (1902).
[4]) Trans. Americ. Electrochem. Soc. **7**, 333 (1905).

aus folgenden Worten[1]) von Hulett ableiten: „Many of these cells are still in good order after five years". Diese Mitteilung deckt sich auch vollständig mit unsern eigenen Erfahrungen: Clarksche Elemente, die $ZnSO_4 . 6H_2O$ als Bodenkörper enthielten, haben bereits 5 Jahre ihre E. K. unverändert beibehalten, obwohl dieselben bei Zimmertemperatur, d. i. 25° unterhalb des Umwandlungspunktes des $ZnSO_4 . 6H_2O$ aufbewahrt wurden. Ebenso wie die von Hulett beschriebenen H. K. waren die Clarkschen Elemente nach dem Formieren zugeschmolzen worden.

20. Nach dem soeben Mitgeteilten war demnach zu erwarten, dass selbst unter Verhältnissen, die der Stabilisierung des Kadmiums der negativen Elektrode günstig sind, von einer gewissen Anzahl H. K. nur einige die Stabilisierung tatsächlich zeigen würden.

Am 11. Dezember 1913 wurden fünf H. K. (Nr. 1—5) in der § 11 beschriebenen Weise bei Zimmertemperatur formiert (30 mg *Cd* auf den Spiralen). Sodann ersetzten wir das 1 gew.-%ige Amalgam durch ein solches von 12·5 Gew.-%. Die E. K. der Ketten ergab sich zu 0·0503 Volt bei 25·0°. Diese Ketten wurden während 2 Monaten bei Zimmertemperatur aufgehoben.

Am 26. Februar 1914 war die E. K. von 1, 2 und 5 auf 0·0475 Volt bei 25·0° gefallen und diese E. K. blieb weiterhin völlig konstant. Die E. K. der Ketten 3 und 4 war unverändert 0·0503 Volt geblieben.

21. Sodann wurden zwei neue Ketten, Nr. 6 und 7, in ganz derselben Weise formiert. Nach dieser Manipulation war ihre E. K. bei 25·0° gleich 0·04847, bzw. 0·04795 Volt. Einige Tage später waren die Werte auf 0·04788, bzw. 0·04778 Volt gesunken und blieben fernerhin unverändert: Die Stabilisierung war somit bereits während der Elektrolyse eingetreten.

22. Zwecks Beantwortung der Frage, ob sich in Gegenwart der stabilen α-Modifikation bei der Elektrolyse (bei 15°) α-Kadmium bildet, wurden die Ketten 6 und 7 aufs neue der Elektrolyse unterworfen (Stromstärke 1 Milliampère).

Nachdem 30 mg Kadmium auf das bereits vorhandene Metall niedergeschlagen waren, wurde sowohl das 12·5 gew.-%ige Amalgam der Ketten wie auch die Kadmiumsulfatlösung erneuert. Die E. K. der Ketten ergab sich jetzt bei 25·0° zu 0·05026 Volt, es hatte sich somit auf das α-Kadmium die Modifikation mit höherem Potential (γ-Kadmium) niedergeschlagen.

23. Beim Fortsetzen unserer Untersuchung zeigte sich, dass man

[1]) Trans. Americ. Electroch. Soc. **15**, 435 (1909).

das eine Mal Ketten von 47, dann wieder solche von 50 Millivolt erhielt, wenn die Elektrolyse bei Zimmertemperatur ausgeführt wurde.

Da nun die dilatometrischen Messungen ergeben hatten, dass die Stabilisierung bei etwa 50° mit der maximalen Geschwindigkeit vor sich geht, wurde versucht, Ketten von 47 Millivolt herzustellen, indem man bei 50° arbeitete.

Zwei Ketten (*C* und *O*) wurden während des Formierens, das übrigens ganz in der oben beschriebenen Weise ausgeführt wurde, auf 47·9° gehalten. Sodann ersetzten wir das verdünnte Amalgam durch ein solches von 8 Gew.-%; auch die Kadmiumsulfatlösung wurde durch eine neue ersetzt. Dass wir jetzt ein 8 gew.-%iges Amalgam an Stelle des 12·5 gew.-%igen verwendeten, findet seinen Grund in der Tatsache, dass wir die betreffenden Ketten später auch bei Null Grad zu messen beabsichtigten. Bei dieser Temperatur bildet das 12·5 gew.-%ige Amalgam nicht mehr ein Zweiphasensystem, das 8 gew.-%ige dagegen wohl.

In dieser Weise verfahrend, fanden wir bei 25·0°:

Kette *C*: 0·047 45 Volt,
Kette *O*: 0·050 22 Volt.

Das Metall in (*C*) hatte sich somit bei 47·9° während der Elektrolyse stabilisiert, während dasjenige der Kette (*O*) metastabil geblieben war.

24. Zur nähern Kontrolle der bisher erhaltenen Ergebnisse wurde nun auch die E. K. der stabilen und metastabilen Ketten bei Nullgrad ermittelt. Dürfen wir die verschiedene E. K. tatsächlich der Gegenwart eines α-Kadmiums (stabil) in *C* und eines γ-Kadmiums (metastabil) in *O* zu schreiben, so müsste die Differenz von 2·8 Millivolt bei 25·0° bei Nullgrad grösser werden, da wir bei dieser Temperatur weiter von dem metastabilen Umwandlungspunkt der Umwandlung α-Kadmium $\rightleftarrows$ γ-Kadmium entfernt sind, als bei 25·0°.

Die Messungen bei Nullgrad (die Ketten wurden während mehrerer Tage und Nächte in Eis aufbewahrt, bevor sie zur Messung gelangten, und wurden dann während einiger Tage bei Nullgrad untersucht) ergaben:

Kette *C*: 0·052 25 Volt,
Kette *O*: 0·056 26 Volt.

Die Differenz ist somit von 2·8 Millivolt bei 25·0° auf 4·0 Millivolt bei Nullgrad gestiegen.

25. Im Lichte des oben Mitgeteilten werden nunmehr einige Erscheinungen verständlich, die Hulett in seinen Abhandlungen beschreibt,

ohne dieselben erklären zu können: Er sagt: „A number of cells were made with addition of $Cd(OH)_2$ thinking this might make a more uniform cadmium deposit; also the air was completely removed from three before sealing, and in others the air was removed and the cell saturated with hydrogen. All of these gave very variable results but in each case only 10 milligrams of cadmium had been deposited on the spiral, and I have lately learned this is too little cadmium, since some cells set up as above described, excepting that only 10 mg of cadmium was deposited on each spiral, showed the same irregularities and tendency to constantly decreasing electromotive force. These cells were recently all discharged and then reversing the current about 20 mg of cadmium was deposited on each platinum spiral, and they seem to be all coming together nicely and to the value indicated by the old cells."

26. Wir können Huletts Beobachtungen völlig bestätigen, indes mit dieser Einschränkung, dass manche unserer Ketten, die bei Zimmertemperatur formiert waren (und in welche wir, wie immer, nach dem Formieren frisches Amalgam, sowie auch eine frische Lösung gegeben hatten) und 10 mg Kadmium enthielten, sofort nach ihrer Herstellung bei 25·0° eine E. K. von 0·0502 Volt aufwiesen, die aber fortwährend fiel und nach 2 Tagen konstant wurde. Der Endwert war 0·047 Volt. Die Umwandlung des γ-Kadmiums in die α-Form war somit eingetreten; die Tatsache, dass die sich umwandelnde Menge des Metalls eine so geringe war, erklärt die baldige Erreichung des Endwertes. Die von Hulett beschriebene Erscheinung ist somit nichts anderes als die schnelle Stabilisierung des Kadmiums seiner Ketten.

27. Herr Kollege Hulett war so liebenswürdig, uns noch folgendes mitzuteilen: Zwölf von seinen Ketten, die nach dem Formieren zugeschmolzen waren, haben alle vom 18. März 1905 bis zum 7. Mai 1914, das ist also während 9 Jahren, ihre E. K. unverändert beibehalten (0·0505 Volt bei 25·0°). Die in diesen Ketten vorhandene Menge Kadmium an der negativen Elektrode war **3·7** bis **13·7** mg.

28. Die Abnahme der E. K., die er ursprünglich bei Ketten, welche 10 mg Kadmium enthielten, beobachtet hatte, ist somit nicht der geringen Metallmenge zuzuschreiben, denn diese ist in den Ketten, die sich nicht geändert haben (§ 27) in manchen Fällen eine viel geringere[1]). Jene

[1]) Nach den Untersuchungen von Oberbeck [Wied. Ann. **31**, 337 (1887)] Schreber [Wied. Ann. **36**, 662 (1889)] und J. Königsberger und W. J. Müller [Phys. Zeitschr. **6**, 847, 849 (1905)] genügt eine Metallschicht von 2 bis $5 \cdot 10^{-6}$ mm, um dem Metall, auf welches sie niedergeschlagen ist, ihr Potential zu erteilen. Da

Abnahme ist vielmehr der Tatsache zuzuschreiben, dass das Kadmium in den 10 mg-Ketten in den stabilen Zustand übergegangen ist, während dies in den Elementen, die 3·7 bis 13·7 mg Kadmium enthielten, nicht der Fall war.

29. Zur nähern Kontrolle haben wir eine grössere Anzahl von Ketten formiert (bei Zimmertemperatur), die nur 5 mg Kadmium enthielten. Einige derselben behielten ihre E. K. (0·050 Volt bei 25·0°) unverändert bei, andere aber zeigten nach einigen Tagen den Wert 0·047 Volt, der dann weiter konstant blieb.

30. Bisher haben wir uns, was das elektromotorische Verhalten des Kadmiums betrifft, ausschliesslich mit der α- und γ-Modifikation befasst. Es möge nun noch einiges über die Beziehungen zwischen dem α- und β-Kadmium mitgeteilt werden.

Während die E. K. einer grössern Anzahl unserer Hulettschen Ketten von 0·050 Volt auf 0·047 Volt bei 25·0° gefallen war und diesen Wert beibehielt, fanden wir, dass mehrere dieser Ketten, die ursprünglich eine E. K. von 0·050 Volt bei 25·0° besassen, auf 0·048 Volt fielen und dann konstant blieben, nachdem dieselben während einiger Wochen im Thermostaten bei 48° gestanden hatten.

31. Es lag nun auf der Hand, hieraus den Schluss zu ziehen, dass das Kadmium der negativen Elektrode sich bei diesen Ketten nicht in die α-, sondern in die β-Form umgewandelt hatte.

Wäre dieses tatsächlich der Fall, so liesse sich durch Kombination einer α-Kadmium enthaltenden Kette (α-Kette) mit einer solchen, die β-Kadmium enthält, ein Umwandlungselement darstellen, dessen E. K. bei der Umwandlungstemperatur α-Kadmium $\rightleftarrows$ β-Kadmium den Wert Null erreichen müsste.

32. Nun steht aber der exakten Ermittlung des betreffenden Umwandlungspunktes mittels einer solchen Kette die Tatsache entgegen, dass dessen E. K. bei 25·0° nur (0·048 — 0·047) = 0·001 Volt beträgt, während jede der Teilketten sich nur auf 0·5 Millivolt reproduzieren lässt.

33. Um nun näher zu ermitteln, ob der E. K. der β-Ketten Realität zuzuschreiben ist, lassen sich Versuche ausführen, die auf folgender Überlegung fussen. Ermittelt man die E. K. der α- und β-Ketten bei einer Temperatur oberhalb des betreffenden Umwandlungspunktes, der nach unsern dilatometrischen Messungen bei etwa 60° liegt, so muss bei einer solchen Temperatur die E. K. der α-Ketten, die unterhalb des

---

die Oberfläche der Spiralen in den H. K. 0·28 qcm war, besitzt die gebildete Kadmiumschicht eine viel grössere Dicke.

Umwandlungspunkts kleiner war als die der β-Ketten, nunmehr grösser als die der β-Ketten geworden sein. Beim Abkühlen unterhalb der Umwandlungstemperatur muss die entgegengesetzte Erscheinung eintreten.

34. Die betreffenden Versuche wurden folgenderweise ausgeführt:

Wir formierten eine grössere Anzahl Hulettscher Ketten in der in § 11 beschriebenen Weise[1]). Die E. K. einer derselben (Nr. 7), die ursprünglich bei 25·0° den Wert 0·050 Volt hatte, war, nachdem sie während 4 Wochen bei 47·5° gestanden hatte, auf 0·047 Volt (25·0°) gefallen und blieb weiterhin konstant. Eine zweite Kette, die nach derselben Vorbehandlung bei 25·0° die E. K. 0·048 Volt aufwies (Nr. 22), wurde nunmehr mit Nr. 7 kombiniert, wie Fig. 4 angibt: *AB* (Nr. 7) und *CD* (Nr. 22) schalteten wir zusammen mittels des Glashebers *H*, der dieselbe Kadmiumsulfatlösung enthielt, die auch in den Elementen vorhanden war. Das Seitenrohr *L* des Hebers wurde mittels eines Gummischlauches *F* abgeschlossen, in welchem sich eine kleine Glasstange *G* befand. Der ganze Apparat wurde in einen Ölthermostaten eingesetzt, der sich auf 25·0, bzw. 64·5° halten liess.

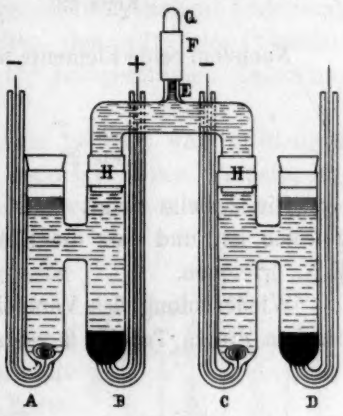


Fig. 4.

Gemessen wurde die Potentialdifferenz zwischen dem Kadmium, das sich auf den beiden Platinspiralen *A*, bzw. *C* befand, und der gemeinschaftlichen Amalgamelektrode *B*. Es wurde eine gemeinschaftliche Amalgamelektrode genommen, weil man sich sonst groben Fehlern aussetzt. Es bildet ja nach Bijls Untersuchungen[2]) das 8 gew.-%ige Kadmiumamalgam bei 64·5° nur eine einzige Phase. Damit wird aber das elektromotorische Verhalten bei dieser Temperatur eine Funktion von der Zusammensetzung. Würde man zwei gesonderte Amalgamelektroden benutzen, so würde ein geringer Unterschied in der Zusammensetzung derselben einen Einfluss auf ihr elektromotorisches Verhalten bedingen und die Genauigkeit der Messung illusorisch machen. Der absolute Wert der E. K. unserer Amalgamelektrode gegen das Kadmium spielt somit bei unsern weitern Messungen keine Rolle.

35. Die Resultate sind in Tabelle 5 zusammengestellt:

[1]) Mit 8 gew.-%igem Amalgam.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 641 (1902).

Tabelle 5.

Temperatur 25·0°.

	E. K.
Kette 7	0·04741 Volt
Kette 22	0·04815 „

Temperatur 64·5°.

Kette 7	0·04029 Volt
Kette 22	0·03979 „

Nachdem beide Elemente wieder auf 25·0° gebracht waren, fanden wir:

	E. K.
Kette 7	0·04741 Volt
Kette 22	0·04806 „

Die Tabelle zeigt, dass tatsächlich bei 64·5° Polwechsel eingetreten ist, und dass die Ketten bei 25·0° wieder ihre ursprüngliche E. K. erreichen.

Wiederholung des Versuchs mit zwei neu hergestellten Elementen ergaben die in Tabelle 6 verzeichneten Ergebnisse:

Tabelle 6.

Temperatur 25·0°.

	E. K.
Kette 8	0·04757 Volt
Kette 4	0·04839 „

Temperatur 64·5°.

Kette 8	0·04737 Volt
Kette 4	0·04633 „

Nachdem beide Ketten wieder auf 25·0° gebracht waren, fanden wir:

	E. K.
Kette 8	0·04776 Volt
Kette 4	0·04789 „

Aus Tabelle 6 ersieht man, dass man sich bei der Messung dieser Ketten, deren Reproduzierbarkeit 0·5 Millivolt beträgt, an der Grenze des Erreichbaren befindet.

36. Aus dem beobachteten Polwechsel lässt sich auf Grund des oben Mitgeteilten schliessen, dass dem Werte 48 Millivolt bei 25·0° Realität zukommt und dem Vorhandensein des β-Kadmiums zuzuschreiben ist.

37. Es möge hier noch einiges über das elektromotorische Verhalten von Kadmium mitgeteilt werden, welches nicht auf elektrolytischem Wege hergestellt worden ist.

Aus unsern bisherigen Untersuchungen hatten wir den Schluss gezogen, dass ein beliebiges Stück Kadmium, das sich aus der Schmelze des Metalls gebildet hat, im allgemeinen drei Modifikationen des Metalls (α-, β-, γ-Kadmium) enthält. Ist dies tatsächlich der Fall, so wäre zu erwarten, dass ein derartiges Material gegen das auf elektrolytischem Wege gebildete (γ) Metall eine Potentialdifferenz Null aufweisen wird.

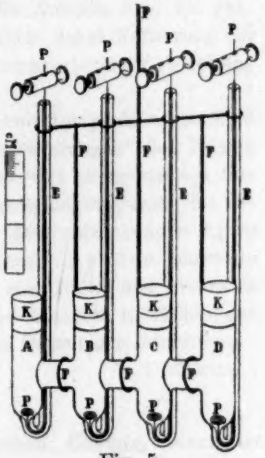
38. Um dies näher zu kontrollieren, verfuhren wir folgenderweise: Wir stellten eine gewisse Menge elektrolytischen Kadmiums her (Präparat *A*; vgl. § 8) und ermittelten (bei 40°) die Potentialdifferenz dieses Materials (in einer bei 15° halbgesättigten Kadmiumsulfatlösung) gegen:

1. Kadmium, wie es uns von Kahlbaum geliefert war (in Stangen geschmolzen), nachdem wir dasselbe fein gepulvert hatten (Präparat *B*);

2. Kadmium, das wir zu unsern Dilatometerversuchen benutzt hatten, und in welchem auf Grund der Messungen auf die Gegenwart von γ-Kadmium geschlossen werden konnte (Präparat *C*).

Mittels des in Fig. 5 abgebildeten kleinen Apparats bestimmten wir zunächst die Potentialdifferenz zwischen zwei verschiedenen Teilen desselben Präparats, sodann diejenige zwischen den verschiedenen Materialien. So wurde gefunden:

E. K.	*A*	gegen	*A* = 0·000037	Volt
	B	„	*B* = 0·000018	„
	C	„	*C* = 0·000 00	„
	A	„	*B* = 0·000 037	„
	A	„	*C* = 0·000037	„


P
P
P

Zusammenfassung.

1. Es wurde auf dilatometrischem und elektromotorischem Wege nachgewiesen, dass das Kadmium, wie wir es bisher kannten, ein metastabiles Gebilde ist, in dem gleichzeitig mehr als zwei allotrope Modifikationen dieses Metalls vorhanden sind.

2. Das elektromotorische Verhalten der verschiedenen Kadmiumformen wurde näher erörtert.

3. Mehrere bisher nicht verstandene Erscheinungen, die die von Hulett konstruierte galvanische Kette aufweist, fanden durch die neu ermittelten Tatsachen ihre Erklärung.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium, im Mai 1914.

Bücherschau.

Physiologische und pathologische Chymologie. Nebst einigen Versuchen über Chymotherapie. Von Dr. E. S. London. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H., 1913. 284 Seiten. Preis M. 10.—, geb. M. 12.—.

In dem vorliegenden Werke hat der ausgezeichnete Petersburger Forscher seine zahlreichen Arbeiten über den Chemismus der Verdauung und die Resorption von Nahrungsstoffen im tierischen Körper zusammengefasst. Zuerst wird die Methodik, an deren Ausarbeitung und Weiterbildung der Verfasser in hervorragendem Masse beteiligt ist, so dargestellt, dass ein chirurgisch Geschulter imstande ist, danach zu arbeiten. Der grösste Teil des Buches ist der Wiedergabe der objektiven Befunde gewidmet. Aus ihnen folgt als praktisches Ergebnis zum mindesten der Anfang einer exakten Chymotherapie, die die Aufgabe hat, bei anatomischen oder funktionellen Defekten im Verdauungstraktus durch Zuführung der fehlenden Verdauungssäfte oder durch vorangehende entsprechende Zubereitung der Nahrung zu helfen.

Gesondert von den experimentellen Beobachtungen und den praktischen Konsequenzen entwickelt der Verf. in „allgemeinen Schlussbetrachtungen" das Prinzip des Zusammenhangs der beobachteten Erscheinungen, die sich mathematisch formulieren lassen. So z. B. herrscht in der Arbeit des Verdauungsapparats das Gesetz, dass ein Quadratwurzelverhältnis besteht zwischen dem einwirkenden Agens (z. B. Nahrungsmenge) und seinem Produkt (Magensaftmenge). London kommt zu dem Schluss, dass die Arbeit des Verdauungskanals „eine Reihe von Prozessen makro- und mikromechanischen Charakters" darstellt, und dass alle Betrachtungen zu einer mechanischen Theorie der Verdauungsarbeit im Organismus hinleiten.

L. Lichtwitz.

Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, bearbeitet von zahlreichen Fachgenossen und herausgegeben von A. Stähler, III. Band, Allgemeiner Teil: Physikochemische Bestimmungen, 1. Hälfte. X + 692 Seiten, Leipzig, Veit & Co., 1913; Preis M. 22.—, geb. M. 25.—.

Der vorliegende erste Teil des dritten Bandes, von dem bereits früher angezeigten sehr umfassenden Handbuch ist für die Leser der Zeitschrift deshalb von besonderem Interesse, weil er sich mit den speziellen physikochemischen Methoden beschäftigt. Er bringt: Gewichtsbestimmungen, Volumbestimmungen, Bestimmung der Dichte fester und flüssiger Stoffe von Felgenträger; Bestimmung der Dichte und des Molekulargewichts von Gasen und Dämpfen; Laboratoriumsmethoden von Eucken; Präzisionsmethoden von Guye; Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Stoffe von Sieverts; des osmotischen Druckes von Eucken; Kritische Grössen von Klemensiewicz; Kommpressibilität von Heuse und von Richards; Oberflächenspannung von Freundlich; Thermische Ausdehnung von Heuse; Schmelztemperatur von Wartenburg; Metallographie von Goerens und

Ruer; Siede- und Sublimationsbestimmungen von Kraft; Löslichkeit und Sorption von Thiel; Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten von Just; Viskosität, Diffusion und Wärmeleitung von Eucken; Kalorimetrie von Steinwehr; Spezifische Wärme von Eucken; Messung von Wärmetönung von Steinwehr.

Über die allgemeine Anlage des gesamten Werkes ist das Erforderliche bereits früher gesagt worden. Der gegenwärtige Band ruft natürlich den Vergleich mit dem vom Berichterstatter seinerzeit geschriebenen und inzwischen durch spätere Mitarbeiter vervollständigten „Hand- und Hilfsbuch" auf. Doch besteht zwischen beiden ein Unterschied wie etwa der zwischen einem Lehrbuch und einem Handbuch. Während das ältere Werk wesentlich dazu bestimmt ist, dem Jünger der Wissenschaft an die Hand zu gehen, der sich in den ersten Jahren seiner experimentellen Beschäftigung mit der physikalischen Chemie die dazu erforderlichen Kenntnisse und Fertigkeiten aneignet, ist die vorliegende Arbeit wesentlich im Hinblick auf möglichste Vollständigkeit durchgeführt worden, wobei der pädagogische Gesichtspunkt natürlich verhältnismässig in den Hintergrund tritt.

Gegenwärtig, wo physikochemische Methoden nicht nur in der wissenschaftlichen Chemie, sondern in einem erstaunlich weiten Umfange auch überall in der Technik angewendet werden, ist ein Werk wie das vorliegende zweifellos von sehr hohem Nutzen, da die darin verzeichnete Mannigfaltigkeit der technischen Lösungen eines und desselben Messungsproblems demjenigen besonders wertvolle Fingerzeige gibt, der die fraglichen Grössen unter besondern Bedingungen, wie sie so häufig in der Technik die Variationsmöglichkeiten auf das äusserste einengen, auszuführen veranlasst ist. Allerdings wird auch hier wieder die Unhandlichkeit der schweren und dicken Bände sich störend geltend machen, zumal der Herausgeber leider nicht dafür Sorge getragen hat, dass man die einzelnen Teile ohne Verlust voneinander sondern kann. *W. O.*

Handbuch der Mineralchemie, bearbeitet von zahlreichen Fachleuten, herausgegeben mit Unterstützung der K. Akademie der Wissenschaften in Wien von C. Doelter, vier Bände. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff. Band II, Heft 4, Preis M. 6.50, Heft 5, Preis M. 9.10, Band III, Heft 2, Preis M. 6.50.

Von dem bereits mehrfach erwähnten grundlegenden Werk liegen die Lieferungen 4 und 5 des II. Bandes vor, mit welchen dieser abgeschlossen ist, sowie die 2. Lieferung des III. Bandes. Dem sehr verdienten Herausgeber sei wiederholt Anerkennung und Bewunderung für die Energie ausgesprochen, mit welcher er das grossartig angelegte Unternehmen durchzuführen weiss. *W. O.*

Druckfehlerberichtigung.

In Band 88 dieser Zeitschrift ist auf S. 690, Anm. 2, und S. 732, Zeile 2 von oben Coehn statt Cohen zu lesen.

Über Adsorptionsversuche mit Radioelementen.

Von

Karl Horovitz und Fritz Paneth.

(Eingegangen am 5. 11. 14.)

1. Die Bedeutung der Adsorption für die Radiochemie.

Die Ansichten über die Rolle, die Adsorptionserscheinungen bei den chemischen Reaktionen der Radioelemente spielen, haben sich im Laufe der Jahre wesentlich geändert. Als man noch nicht wusste, in wie geringen Mengen die meisten dieser Stoffe vorliegen, war man geneigt, aus den Fällungsreaktionen direkt Schlüsse auf ihre chemische Natur zu ziehen; nachdem aber die Fortschritte der Radioaktivität es ermöglicht hatten, die Gewichtsmengen richtig zu schätzen, kam man zur Erkenntnis, dass es sich hier nicht um gewöhnliche Übersättigungserscheinungen handeln könne, und es wurde von verschiedenen Seiten darauf aufmerksam gemacht[1]), dass das Verhalten von Stoffen in so geringen Konzentrationen von andern Faktoren beeinflusst werden könnte. Besonders F. Soddy hat hervorgehoben, dass Adsorptionserscheinungen hier eine viel grössere Rolle spielen müssen, als in den gewöhnlichen Konzentrationen[2]), und er hat auch ausdrücklich betont, wie merkwürdig es ist, dass die Radioelemente trotz der enormen Verdünnung, in der sie vorliegen, ein so wohl definiertes chemisches Verhalten zeigen[3]).

Einige Arbeiten des letzten Jahres haben besonders deutlich gezeigt, dass diese Bestimmtheit etwas ganz Unerklärtes ist. K. Fajans und P. Beer[4]) machten die Beobachtung, dass beim Fällen eines Niederschlags ein Radioelement stets dann mitgefällt wird, wenn wägbare Mengen mit dem betreffenden Fällungsmittel einen Niederschlag bilden würden, und eine kolloidchemische Untersuchung ergab, dass die cha-

[1]) Siehe z. B. J. Stark in Winkelmanns Handbuch der Physik IV. S. 681; ferner das Ende des Referats von T. Godlewski: „Über die Eigenschaften des Aktiniums" [Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **3**, 134 (1906)], wo in vollkommen konsequenter Weise geschlossen wird, dass wir über die chemischen Eigenschaften der kurzlebigen Radioelemente nicht das Geringste aussagen können.

[2]) F. Soddy, The Chemistry of the Radio-Elements (London 1911) S. 25.

[3]) Loc. cit. S. 26.

[4]) Ber. d. d. Chem. Ges. **46**, 3486 (1913).

rakteristischen Unterschiede in der Neigung der einzelnen Radioelemente die kolloide Form anzunehmen, darauf hinweisen, dass die bekannten Differenzen in der Fällbarkeit ihrer Hydroxyde schon weit unterhalb der Konzentrationen der Löslichkeitsprodukte zum Vorschein kommen[1]). Während man früher nur einen störenden Einfluss von Adsorptionserscheinungen gefürchtet hatte, musste man sich nun die Frage vorlegen, ob nicht eine besondere Art von Adsorption, die stark von der chemischen Natur der beteiligten Stoffe abhinge, gerade für das so erstaunlich definierte Verhalten verantwortlich zu machen sei. Systematische Versuche in dieser Richtung waren noch nicht angestellt worden; auf Grund einiger Expérimente von J. Wojtaszewski[2]) und ein paar orientierender Vorversuche konnte aber schon damals als wahrscheinlich hingestellt werden, dass tatsächlich eine Art Adsorption existiert, die in naher Beziehung zur Löslichkeit steht[3]).

Wir haben die vorliegende Untersuchung in der Absicht unternommen, an einem grössern Material den Zusammenhang zwischen den Löslichkeitsverhältnissen der Radioelemente und ihrer Adsorbierung durch verschiedene Substanzen zu studieren. Bevor wir auf die Versuche selbst eingehen ist es vielleicht angebracht, kurz die Frage zu erörtern, wie genau man über die Löslichkeit der radioaktiven Substanzen unterrichtet ist. Von Uran, Thor und Radium abgesehen, konnte sie ja bisher bei keiner Verbindung direkt bestimmt werden; wenn man aber die Schlüsse, die zur Aufstellung der Lehre von den isotopen Elementen geführt haben, als berechtigt anerkennt, ist die Löslichkeit der Verbindungen eines Radioelements praktisch als gleich gross anzusehen, wie die der Verbindungen des Hauptelements derselben Plejade, d. h. also alle Thorium *B*-Salze haben dieselbe Löslichkeit wie die entsprechenden Bleisalze, alle Thorium *C*-Salze die der Wismutsalze usw. Es ist hier nicht der Ort, alle Experimente und Überlegungen, die zugunsten der erwähnten Auffassung sprechen, anzuführen; näher wird darauf eingegangen in der Arbeit von G. v. Hevesy und F. Pa-

[1]) F. Paneth, Kolloid-Zeitschr. **6**, 297 (1913). Sitzber. d. Kaiserl. Akademie d. Wiss. in Wien **122**, 1637 (1913).

[2]) Über das Ausfällen einiger radioaktiver Stoffe aus wässerigen Lösungen. (Dissertation, Freiburg 1913; ausgeführt auf Veranlassung von A. Gockel).

[3]) Kolloid-Zeitschr. Loc. cit. S. 305. — Auch Fajans u. Beer (Loc. cit. S. 3496) kamen zur Ansicht, dass man vielleicht „nicht ganz ohne Zuhilfenahme von Adsorptionseinflüssen auskommen kann", und diskutierten als Hypothese, dass „bei annähernd gleichen Konzentrationen diejenigen Salze leichter adsorbiert werden, die näher dem Sättigungszustand sich befinden". Siehe darüber auch Punkt 4 der vorliegenden Arbeit (Diskussion der Resultate).

neth: „Zur Frage der isotopen Elemente“[1]), wo auch die Schlussfolgerungen, die vor kurzem H. Freundlich, W. Neumann und H. Kaempfer[2]) auf Grund ihrer interessanten Versuche über Verhinderung der Adsorption von Uran *X* an Kohle zuungunsten dieser Lehre gezogen haben, kurz besprochen werden.

2. Die Ausführung und Berechnung der Versuche.

Da sich Thorium *B* und Thorium *C* wegen ihrer speziellen radioaktiven Eigenschaften sehr bequem messen lassen, und andererseits die Löslichkeiten der Blei- und Wismutsalze gut bekannt sind und charakteristische Verschiedenheiten zeigen, haben wir die meisten Versuche mit einer Lösung des aktiven Thorniederschlags ausgeführt. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von *ThB-C*-Lösungen lag darin, dass wir bei jedem Adsorbens gleich das Verhältnis fanden, in welchem die von Blei und Wismut adsorbierten Mengen zueinander stehen; der Nachweis, dass ein Adsorbens I mehr *Pb* adsorbiert als ein Adsorbens II, sagt noch nichts zugunsten einer spezifischen Adsorption aus, da — auch bei Verwendung gleicher Gewichtsmengen — die adsorbierenden Oberflächen bei beiden Präparaten sehr verschieden sein können. Wenn aber aus denselben Lösungen bei ganz der gleichen Schütteldauer usw. das Adsorbens II mehr *Bi* herausnimmt als das Adsorbens I, können wir daraus schliessen, dass I eine grössere Neigung hat *Pb*, II eine grössere Neigung hat *Bi* zu adsorbieren. Nebenbei sei bemerkt, dass man im Fall der Thorium-*B-C*-Lösung auch sicher sein kann, dass keine Verdrängung des einen Stoffes durch den andern stattfindet, da sie höchstens in einer Konzentration von 10^{-12}, bzw. 10^{-13} Mol pro Liter vorhanden waren.

Neben *ThB* und *ThC* als Vertretern der Blei- und Wismutplejade verwendeten wir bei unsern Versuchen Radium und Polonium, deren chemische Eigenschaften für unsere Zwecke auch genügend gut bekannt sind. Über die Herstellung der verschiedenen Lösungen wird bei der Angabe der Versuchsresultate das Notwendige gesagt werden.

Als Adsorbentien wählten wir schwer lösliche Salze und Oxyde, da uns ja nach dem Ausgangspunkt der Arbeit das Verhalten der Radioelemente speziell zu diesen Stoffen interessierte, und es auch allgemein vom kapillarchemischen Standpunkt wichtig scheint, derartige Adsorptionen eingehender zu studieren, als es bisher geschehen ist. Die Schwierigkeiten, die sie den gewöhnlichen analytischen Methoden wegen

[1]) Physikal. Zeitschr. **15**, 797 (1914); Mitteilungen aus d. Institut für Radiumforschung Nr. 66.

[2]) Physik. Zeitschr. **15**, 537 (1914).

der geringen Stärke der Adsorption bieten, fallen bei Verwendung radioaktiver Messmethoden vollständig weg, und man kann erwarten, hier andere Gesetzmässigkeiten zu finden, als bei Verwendung von Kohle oder Fasern als Adsorbens gelten.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass stets 0·5 g des Adsorbens in 25 ccm der aktiven Lösung 10 Minuten auf einer Maschine geschüttelt und die Lösung gleich darauf bis zur völligen Klärung zentrifugiert wurde, was gewöhnlich ebenfalls 10 Minuten in Anspruch nahm[1]). Aus der klaren Lösung wurde 1 ccm herauspipettiert, die Pipette mit 1 ccm normaler Salzsäure nachgespült — da besonders *Po* und *ThC* grosse Neigung haben, am Glas haften zu bleiben — und beide Kubikzentimeter auf einem Uhrglas auf dem Wasserbad zur Trockene gedampft[2]). Ebenso wurde 1 ccm aus der ursprünglichen Lösung behandelt und die Aktivität der Uhrgläser, die keinen oder, falls das Adsorbens nicht ganz unlöslich war, einen schwach sichtbaren Beschlag zeigten, gemessen[3]). Die Aktivitäten sind in willkürlichen Einheiten (Teilstrichen des verwendeten Elektroskops pro Minute) angegeben; zur Umrechnung auf absolute Stromwerte (elektrostat. Einheiten) sind sie mit dem Faktor $1{\cdot}09 \cdot 10^{-2}$ zu multiplizieren.

Im Fall von *Ra* und *Po* geben die gleich nach Beendigung des Versuchs ausgeführten Messungen direkt die Prozente des Radioelements, die in Lösung geblieben sind, somit auch, unter der Annahme, dass keine wesentliche Menge am Glas haften geblieben ist, die Prozente, die vom Adsorbens festgehalten wurden. Die „Glaskorrektur", die von uns in einzelnen Fällen bestimmt wurde, war meist unbedeutend, z. B. in $^1/_{10}$-norm. *HCl* 2% *ThB*, 0% *ThC*.

Thorium *B*, das selbst praktisch strahlenlos ist, kann nur durch die Gleichgewichtsmenge Thorium *C* gemessen werden; diese hat sich

[1]) Beim Zentrifugieren beobachteten wir einen auffallenden Unterschied im Verhalten der Oxyde und des $BaSO_4$; erstere legten sich in Säuren sehr stark an die Wände der Glasgefässe an, in *KOH* und NH_4OH dagegen nicht, während sich $BaSO_4$ gerade umgekehrt verhielt. Nur in H_2SO_4 wird es, ebenso wie die Oxyde, vom Glas angezogen.

[2]) Zur Kontrolle wurde öfters noch eine zweite Probe der Lösung eingedampft; die Werte stimmten fast stets auf 1—2% miteinander überein.

[3]) Bei den Versuchen in Schwefelsäure wurde, da diese auf dem Wasserbad nicht flüchtig ist, zum Rückstand 1 ccm 1-norm. Bleichloridlösung gegeben und das auf dem Wasserbad getrocknete Salz gemessen. Wegen der ungleichmässigen Adsorption der Strahlen in der Salzschicht können diese Werte nur auf geringere Genauigkeit Anspruch machen. Bei den Versuchen in Kalilauge wurde, um einen hygroskopischen Rückstand zu vermeiden, vor dem Eindampfen 1ccm 1-norm. HNO_3 nachfliessen gelassen.

nach 9 Stunden bereits eingestellt und die Aktivität der Schälchen nach dieser Zeit bildet ein Mass für die darauf eingedampften Thorium *B*-Mengen. Etwas umständlicher gestaltet sich die Ermittlung der adsorbierten Thorium *C*-Mengen, da bei unsern Versuchen stets Thorium *B* und Thorium *C* gleichzeitig vorhanden waren, und daher *ThC* beständig nachgebildet wurde. Aus zwei Messungen, von denen die erste so rasch als möglich nach Beendigung des Versuches, die zweite nach Einstellung des Gleichgewichts zwischen *ThB* und *ThC* ausgeführt wird, lassen sie sich aber unschwer ermitteln. Der zweite Wert, der uns die vorhandene *ThB*-Menge angibt, gestattet zu berechnen, wieviel *ThC* bloss infolge der Nachbildung aus diesem *ThB* zur Zeit der ersten Messung vorhanden sein musste; wenn der tatsächlich gefundene Wert grösser ist, rührt dieser Überschuss von nicht adsorbiertem *ThC* her. Wir müssen nur noch berücksichtigen, wieviel *ThC* seit Beginn des Versuches bereits zerfallen ist, und erhalten dann durch Vergleich mit dem zu Beginn in der ursprünglichen Lösung vorhandenen *ThC* die Prozente, die adsorbiert worden sind. Die Umrechnung erfolgt am einfachsten nach Ablesungen auf genau gezeichneten Aktivitätskurven.

Als Schütteldauer wurden 10 Minuten gewählt; bei kurzlebigen Radioelementen, besonders im Fall der Nachbildung von *ThC* aus *ThB*, werden die Versuche nämlich bei längerer Dauer ungenau, und wir fanden ausserdem, dass die adsorbierte Menge nach dieser Zeit nur mehr wenig zunimmt. TiO_2 z. B. adsorbiert im Lauf von 15 Sekunden schon praktisch ebenso viel Polonium wie nach einer Stunde [96·8, bzw. 98·4% (in 1-norm. HNO_3)]. Auch in jenen Fällen, wo längeres Schütteln noch eine deutlichere Zunahme zur Folge hat, erfolgt diese Zunahme viel langsamer als die anfängliche Adsorption; so ist beim Schütteln von *ThB* mit $BaSO_4$ auch nach drei Stunden noch kein völliges Gleichgewicht erreicht, doch zeigt die Kurve (Abszisse: Schüttelzeit, Ordinate: adsorbierte Menge) auch hier innerhalb der ersten Minute einen so steilen Anstieg, dass es unmöglich ist sie durch ein einfaches logarithmisches Gesetz wiederzugeben[1]). Es lagern sich offenbar zwei Vorgänge übereinander, von denen der wirksamere, für unsere Versuche vornehmlich in Betracht kommende, fast momentan verläuft; es wird durch weitere Experimente zu entscheiden sein, ob die beiden

[1]) Ein solches ist, wenigstens angenähert, bei vielen Adsorptionen beobachtet worden. Siehe z. B. H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909 S. 172). Dagegen hat A. Ritzel [Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 724 (1909); Le Radium 6, 342 (1909)] bei der Adsorption von Uran *X* an Kohle gleichfalls beobachtet, dass der Vorgang im Anfang rascher verläuft, als der spätern logarithmischen Kurve entspricht.

Vorgänge isoliert werden können, und ob hier Gleichgewichtszustände realisierbar sind, auf Grund derer man nach einer der bekannten „Adsorptionsisotherme" entsprechenden Beziehung zwischen Konzentration und Adsorptionsgleichgewicht suchen kann.

3. Die Versuchsresultate.

I. Adsorptionsversuche mit *ThB* und *ThC*.

Ein gegen ein Radiothorpräparat exponiertes Platinblech wurde mit dem entsprechenden Lösungsmittel behandelt und die erhaltene aktive Lösung meist erst nach Einstellung des laufenden Gleichgewichts zwischen *ThB* und *ThC* zu den Versuchen verwendet. In den Fällen, wo nicht solange (mindestens 9 Stunden) gewartet wurde, mussten auch von der Ausgangslösung zwei Messungen vorgenommen werden, um die Anfangskonzentration *ThB* und *ThC* berechnen zu können. Die Lösungen waren stets frei von *ThX*; ihre Konzentration an *ThB* schwankte zwischen 10^{-13} und 10^{-12}, die an *ThC* zwischen 10^{-14} und 10^{-13} Mol pro Liter.

Es wurde mit folgenden Adsorbentien (stets 0·5 g) geschüttelt:

Baryumsulfat (Kahlbaum; für Röntgenuntersuchungen),

Baryumchromat (Kahlbaum),

Kupferoxyd (Kahlbaum),

Chromoxyd. Wir verwendeten verschiedene Präparate Cr_2O_3; das mit *A* bezeichnete war von uns bereitet durch Reduktion einer Kaliumchromatlösung mittels Alkohol, Fällen mit carbonatfreiem Ammoniak und Glühen des Hydroxyds vor dem Gebläse. *A'* ist dasselbe Präparat mehrere Stunden in einer elektrischen Muffel geglüht, *B* ist reines Chromoxyd von Kahlbaum, *C* Chromium oxydatum purissimum von Merck. Die Präparate *A* und *A'* waren spurenweise in Säuren löslich und wurden darum vor der Verwendung mit starker Salzsäure ausgeschüttelt, bis nichts mehr in Lösung ging.

Titandioxyd (Kahlbaum),

Tantaloxyd (Kahlbaum),

Mangandioxyd (Kahlbaum),

Chlorsilber (im Dunkeln frisch gefällt; das „belichtete" war mehrere Stunden dem Tageslicht ausgesetzt),

Bromsilber (ebenso wie Chlorsilber bereitet).

Folgende Tabelle gibt die Versuchsresultate wieder[1]):

[1]) Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen bei jedem einzelnen Versuch sind in der ausführlichen Publikation [Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Adsorbens	Lösungsmittel	Adsorbierte Menge in Prozenten ThB	ThC
$BaSO_4$	$^1/_{10}$-norm. H_2SO_4	100	100
		100	100
	$^1/_{10}$-norm. HNO_3	75·8	17·8
		77	17·5
	$^1/_{10}$-norm. HCl	81·4	32·5
		85·0	38
	1-norm. KOH	0	58
		5·5	57·7
	$^1/_{10}$-norm. KOH	26·5	64·1
		22·4	66·8
	$^1/_{200}$-norm KOH	53·8	81·15
		53·5	77·4
	1-norm. NH_3	100	92·3
		100	84·5
	$^1/_{10}$-norm. NH_3	100	85·9
		99·8	80·15
$BaCrO_4$	$^1/_{10}$-norm. KOH	9·1	94·35
		14·5	89·35
CuO	$^5/_{100}$-norm. HNO_3	5·4	53
		3·3	57
Cr_2O_3 *A*)	$^1/_{10}$-norm. HCl	3·0	68·9
		5·5	69·5
Cr_2O_3 *A'*)	$^1/_{10}$-norm. HCl	8·0	58·9
		3·5	55·4
Cr_2O_3 *B*)	$^1/_{10}$-norm. HNO_3	20	97·0
		23	100
	$^1/_{10}$-norm. H_2SO_4	57·5	97·9
		57·8	100
	$^1/_{10}$-norm. HCl	20·0	63·4
		24·2	64·2
Cr_2O_3 *C*)	$^1/_{10}$-norm. HCl	24·6	7·5
		25·6	7·5
	$^1/_{10}$-norm. HNO_3	61·8	88·2
		62·5	93·3
TiO_2	$^1/_{10}$-norm. HCl	26·5	90
		26·0	90·5
	$^1/_{10}$-norm. HNO_3	26·6	100
		22·4	100
	1-norm. HNO_3	7·4	47·4
		1·5	47·5

Nr. 63; Sitzber. d. Kaiserl. Akademie d. Wiss. in Wien **123**, 1819 (1914)] angeführt; dort sind auch die zur Berechnung der adsorbierten Mengen dienenden Kurven auf einer eigenen Tafel beigegeben.

Adsorbens	Lösungsmittel	Adsorbierte Menge in Prozenten *ThB*	*ThC*
Ta_2O_5	$^1/_{10}$-norm. HNO_3	65	100
		61	100
	$^5/_{100}$-norm. HNO_3	47·9	94·35
		48·3	96·9
	$^1/_{10}$-norm. HCl	55	94·0
		52	94·15
	$^1/_{10}$-norm. H_2SO_4	2	87·65
		4	89·65
MnO_2	$^1/_{10}$-norm. HCl	100	100
		100	100
	$^1/_{10}$-norm. HNO_3	100	100
		100	100
AgCl (unbelichtet)	$^1/_{10}$-norm. HCl	80·7	88·0
		80·0	88·0
	1-norm. HCl	78·3	34
		75·6	33
	$^1/_{10}$-norm. HNO_3	16	39·2
		16	34·4
	1-norm. HNO_3	3·0	8·2
		0	0
AgCl (belichtet)	$^1/_{10}$-norm. HCl	58·9	91·85
		60	91·0
	1-norm. HCl	65·1	34·5
		56	20·0
	$^1/_{10}$-norm. HNO_3	11·9	22·4
		12·7	22
	1-norm. HNO_3	1	0
		0	0
AgBr (unbelichtet)	$^1/_{10}$-norm. HNO_3	7·3	73·4
		7·3	74·1
	1-norm. HBr	86·9	65·8
		86·2	68·8
AgBr (belichtet)	$^1/_{10}$-norm. HNO_3	6·5	54·7
		6·5	56·7
	1-norm. HBr	78·8	30·4
		80·9	34

Wir wollen nun die Stärke der Adsorbierung der Radioelemente mit den Löslichkeitsverhältnissen ihrer entsprechenden Salze vergleichen. $PbSO_4$ ist bekanntlich in Säuren schwerer löslich als Wismutsulfat, und die Löslichkeit beider wird durch Anwesenheit des gleichnamigen Anions herabgedrückt; die Stärke der Adsorption von *ThB* und *ThC* zeigt genau den gleichen Gang. In *KOH* ist umgekehrt Bleisulfat lös-

lich, Wismutsulfat dagegen nicht; man beachte, dass hier umgekehrt *ThC* viel stärker adsorbiert wird als *ThB*. Der Unterschied kommt sogar noch in $^1/_{200}$-norm. *KOH* deutlich zum Vorschein. In NH_3 ist Bleisulfat und Wismutsulfat nicht löslich; *ThB* und *ThC* werden stark adsorbiert.

Ein charakteristischer Unterschied zwischen Wismut- und Bleisalzen besteht darin, dass die erstern eine so grosse Neigung zu hydrolytischer Spaltung zeigen, dass ziemlich starke Säuren notwendig sind, die Hydrolyse zu verhindern; Wismuthydroxyd ist viel schwerer in Säuren löslich als Bleihydroxyd. Ganz entsprechend zeigen die obigen Zahlen, dass alle Oxyde eine grössere Neigung haben, *ThC* zu adsorbieren als *ThB*. Die einzige Ausnahme, das Verhalten des Chromoxyds von Merck in Salzsäure ist wohl so zu erklären, dass das Präparat nicht so rein ist wie das von uns selber hergestellte und das Kahlbaumsche. Wie der Unterschied zwischen den Präparaten *A* und *A'* zeigt, genügt ja schon schwächeres oder stärkeres Glühen, um wesentliche Verschiedenheiten in der Stärke der Adsorption hervorzurufen, und wir glauben, auf Grund unserer Versuche annehmen zu können, dass das Merck'sche Präparat wenigstens an der Oberfläche kein vollkommen reines Oxyd ist.

Was den Einfluss des Lösungsmittels betrifft, so ist aus den mitgeteilten Zahlen zu ersehen, dass die Adsorption in Salpetersäure stärker ist als in gleichnormaler Salzsäure; HNO_3 begünstigt offenbar die Adsorption an Oxyden, was sich auch darin auszudrücken scheint, dass in $^5/_{100}$-norm. HNO_3 weniger adsorbiert wird als in $^1/_{10}$-norm. (siehe bei Ta_2O_5). Doch muss es hier ein Optimum geben, da sich bei noch höherer Konzentration die oxydlösende Wirkung der Säure bemerkbar macht (siehe bei TiO_2). Warum in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 die adsorbierte Menge *ThB* so gering ist, ist schwer anzugeben; möglicherweise spielt hier die Schwerlöslichkeit des $PbSO_4$ eine Rolle.

Die Superoxyde von Blei und Wismut sind in Säuren praktisch unlöslich; Mangansuperoxyd adsorbiert *ThB* und *ThC* ausserordentlich stark. Da aber die Zusammenfassung der drei Verbindungen unter dem gemeinsamen Namen „Superoxyde" willkürlich ist, wollen wir aus dem einen Versuch mit MnO_2 keine bestimmten Schlüsse ziehen.

Wismut bildet schwerlösliche Oxychloride und Oxybromide, und erst in stärkern Säuren ist sein Chlorid und Bromid wesentlich löslicher als das des Bleis; die Adsorbierung des *ThB* ist in $^1/_{10}$-norm. Säuren noch nicht stärker als die des *ThC*, wohl aber in 1-normalen; besonders bei Säuren mit dem gleichen Anion ist der Unterschied sehr

ausgeprägt. In $^1/_{10}$-norm. HNO_3 wird *ThC* viel stärker adsorbiert; diese Verhältnisse sind wenig übersichtlich (aus den Löslichkeiten kann man hier nicht gut etwas voraussagen), und wir wollen auf die möglichen Erklärungen vor Anstellung weiterer Experimente nicht eingehen.

Bei so ähnlichen Präparaten wie *AgCl* und *AgBr* darf man auch ähnliche Ausdehnung der Oberflächen annehmen und quantitative Vergleiche anstellen, was — wie oben erwähnt — bei verschiedenartigen Adsorbentien nicht zulässig ist. Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass durchwegs die Adsorption der Bromide stärker ist als die entsprechende der Chloride, was sehr gut mit der geringern Löslichkeit dieser Stoffe (des Silberbromids sowohl wie des Bleibromids) übereinstimmt.

Am interessantesten an den Versuchen mit Halogensilber ist, wie sehr sich die Adsorptionswirkung durch Belichtung ändert. Nicht nur die Darstellung der Präparate, sondern auch die Adsorptionsversuche mussten bei schwacher künstlicher Beleuchtung vorgenommen werden, um übereinstimmende Resultate zu erzielen; Belichtung setzt die adsorbierende Kraft sofort wesentlich herab, und es liegt nahe, dies mit der grössern Löslichkeit des an der Oberfläche entstandenen Metalls (oder Subhalogenids) in Zusammenhang zu bringen. Wir haben hier ein Beispiel, das ebenso wie die Versuche mit Cr_2O_3 zeigt, wie empfindlich der Adsorptionsvorgang gegen geringe Veränderungen der Oberfläche ist.

II. Adsorptionsversuche mit Polonium.

Die Lösung wurde hergestellt durch Ablösen des Poloniums von einer Goldelektrode, auf der es elektrolytisch niedergeschlagen worden war; sie enthielt rund 10^{-10} Mol Polonium pro Liter.

Polonium zeigt in seinem chemischen Verhalten grosse Ähnlichkeit mit Wismut, speziell seine Neigung zu hydrolytischer Spaltung scheint eher noch grösser zu sein. Auch die Existenz eines *Po*-Superoxyds ist vor kurzem nachgewiesen worden[1]).

Man sieht (Tabelle S. 523), dass *Po* von Oxyden ebenso stark adsorbiert wird wie *ThC*; auch MnO_2 wirkt sehr kräftig. $BaSO_4$ und *AgCl* dagegen üben eine viel geringere Wirkung aus, was vollkommen der Löslichkeit der entsprechenden *Bi*- (und jedenfalls auch *Po*-) Salze in stärkern Säuren entspricht. Dass die gefundenen Werte trotzdem auch bei diesen Verbindungen relativ hoch sind, rührt — wenigstens

[1]) G. v. Hevesy u. F. Paneth, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. in Wien **123**, 1619 (1914); Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 67.

Adsorbens	Lösungsmittel	Adsorbierte Menge in Prozent.
Cr_2O_3 *A*)	$^1/_{10}$-norm. HNO_3	94·85 94·8
Cr_2O_3 *C*)	$^1/_{10}$-norm. HNO_3	96·7 94·8
TiO_2	$^1/_{10}$-norm. HNO_3	99·15 99·2
	1-norm. HNO_3	98·35 98·4
MnO_2	$^1/_{10}$-norm. HNO_3	95·8 96·9
$BaSO_4$	$^1/_{10}$-norm. HNO_3	37·6 42·5
AgCl (unbelichtet)	$^1/_{10}$-norm. HNO_3	47·75 49·85
	1-norm. HNO_3	26·6 22·3

zum Teil — von der Adsorption am Glase her, die bei *Po* wesentlich stärker ist als bei *ThB* und *ThC*.

III. Adsorptionsversuche mit Radium.

Die Lösung enthielt bei den Versuchen in Salzsäure rund $2 . 10^{-6}$ Mole *Ra* und $7{\cdot}3 . 10^{-4}$ Mole *Ba* im Liter, bei den Versuchen in Essigsäure nur etwa 10^{-7} Mole *Ra* und 10^{-5} Mole *Ba*.

Adsorbens	Lösungsmittel	Adsorbierte Menge in Prozent.
$BaSO_4$	1-norm. HCl	87·5
Cr_2O_3 *A*)	1-norm. HCl	0 0
AgCl	1-norm. HCl	0 0
Cr_2O_3 *A*)	1-norm. CH_3COOH	0 0
$BaCrO_4$	1-norm. CH_3COOH	91·3 92·8

Die Unlöslichkeit des Radiumsulfats in Salzsäure und des Radiumchromats in Essigsäure, die Löslichkeit des Radiumhydroxyds und Radiumchlorids in Salzsäure und Essigsäure treten ausserordentlich deutlich in den adsorbierten Mengen hervor.

Da unsere Versuche (wie schon früher die von I. Wojtaszewski)

dafür sprechen, dass alle Oxyde sich ziemlich gleichartig verhalten[1]), können wir aus unsern Resultaten den für Emanationsbestimmungen wichtigen Schluss ziehen, dass etwa in der Lösung suspendierte Oxyde nur wenig *Ra* adsorbieren und daher die Emanationsabgabe nicht wesentlich beeinflussen können, ganz im Gegensatz zu der sehr schädlichen Wirkung von Sulfaten. Man braucht sich demnach durch ein Ausfallen von Kieselsäure nicht in den Bestimmungen stören zu lassen[2]).

4. Diskussion der Resultate.

Wie aus den mitgeteilten Daten ersichtlich ist, wurde durchwegs folgende Regel bestätigt gefunden: Ein Salz oder Oxyd adsorbiert jene Radioelemente gut, deren analoge Verbindung in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist. Unter „analoger Verbindung" ist die Verbindung des Radioelements mit dem elektronegativen Bestandteil des Adsorbens verstanden; z. B. ist die dem Adsorbens $BaSO_4$ analoge Verbindung des *ThB* *ThB*-Sulfat, die dem Baryumchromat analoge *ThB*-Chromat usw.

Eine naheliegende Vermutung über den Grund dieses Verhaltens wäre die, dass auch von einem schwer löslichen Adsorbens genügend Anionen in Lösung gehen, um dann eine Fällung des analogen schwer löslichen Salzes des Radioelements zu bewirken. Wie sich leicht berechnen lässt[3]), ist aber bei den geringen Konzentrationen der Radioelemente ein Erreichen des Löslichkeitsproduktes ausgeschlossen, und es scheint auch, als ob die Auffassung — die versuchsweise angedeutet wurde[4]) —, dass ein Radioelement um so leichter adsorbiert wird, je näher es dem Sättigungszustand ist, sich nicht halten liesse. Dass *Ra* von $BaSO_4$ adsorbiert wird, nicht aber von Oxyden, liesse sich noch so erklären, dass die in Lösung gehenden SO_4-Ionen für den Adsorptionsvorgang eine wesentliche Rolle spielen. Die starke Adsorptionswirkung von Oxyden auf *ThC* und *Po* aber lässt sich nicht so deuten, da die *OH*-Ionenkonzentration in der betreffenden Säure durch Hineinbringen des Oxyds nicht vermehrt wird. Es scheint viel wahr-

[1]) Dasselbe gilt von den Hydroxyden, Sulfaten und Sulfiden (vgl. J. Wojtaszewski, loc. cit.).

[2]) Herr Professor H. Mache hatte die Liebenswürdigkeit, uns mitzuteilen, dass er auf Grund seiner Beobachtungen dieser Schlussfolgerung zustimmen kann; auch eigene Messungen sprechen dafür. Mit der Angabe von E. Ebler und M. Fellner [Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 1 (1911)] über die starke Adsorptionswirkung von SiO_2 auf Radium ist sie schwer vereinbar.

[3]) Vgl. K. Fajans u. P. Beer, loc. cit. S. 3495; F. Paneth, loc. cit. S. 302.

[4]) K. Fajans u. P. Beer, loc. cit. S. 3496.

scheinlicher, dass die chemische Natur des Adsorbens direkt die spezifische Wirkung hervorruft, denn auch die Versuche in verschiedenen Säuren mit demselben Adsorbens stützen diese Auffassung. Wenn es auf die SO_4-Ionen im Lösungsmittel ankäme, müssten beliebige Adsorbentien, also auch Oxyde, in Schwefelsäure mehr *ThB* adsorbieren als in Salz- oder Salpetersäure, was nach den oben mitgeteilten Versuchen durchaus nicht der Fall ist. Wir haben ferner einige Experimente ausgeführt, um den Zusatz von löslichen Sulfaten zu salpetersauren Lösungen von *ThB* zu studieren; es konnte bei Oxyden keine Begünstigung der *ThB*-Adsorption konstatiert werden; bei grössern Mengen des Zusatzes wurde die Adsorption sogar zurückgedrängt.

Dass Schwefelsäure die Adsorptionsfähigkeit von $BaSO_4$, Salzsäure die von Chloriden, Bromwasserstoffsäure die von Bromiden steigert, beruht wohl auf Verringerung der Löslichkeit des betreffenden Adsorbens infolge der Konzentrationserhöhung des Anions; denn von ähnlichen Adsorbentien hat das unlöslichste die stärkste Wirkung, wie J. Wojtaszewski[1]) an der Reihe $BaSO_4$, $PbSO_4$, $SrSO_4$ festgestellt hat, und es ist daher recht wahrscheinlich, dass Einflüsse, die die Löslichkeit eines Stoffes herabsetzen, seine Adsorptionsfähigkeit erhöhen[2]). Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, zu konstatieren, dass die Adsorption an Oxyden durch Salpetersäure ebenso begünstigt zu werden scheint wie die an Salzen durch die Säure mit dem gleichnamigen Anion.

Wie R. Marc[3]) in verschiedenen Fällen nachgewiesen hat, werden jene Elemente, die mit dem Adsorbens isomorphe Verbindungen bilden können, stärker adsorbiert als andere. Es ist wahrscheinlich, dass auch bei einigen unserer Versuche der Isomorphismus (z. B. zwischen $RaSO_4$ und $BaSO_4$) in dieser Weise günstig wirkt, doch tritt sein Einfluss gegenüber dem der Löslichkeit sehr zurück; denn dasselbe $BaSO_4$, das in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4-Lösung 100% *ThB* adsorbiert, vermag aus 1-norm. *KOH*-Lösungen nur etwa 1% herauszunehmen, während es in 1-norm. NH_3-Lösungen wieder 100% festhält. Auch das Verhalten der Oxyde spricht dagegen; denn durch Isomorphismus ist es wohl kaum zu erklären, dass so verschiedenartige Oxyde wie CuO, Cr_2O_3, TiO_2 und

[1]) Loc. cit. S. 43.

[2]) Auch die „analoge Verbindung des Radioelements" ist in diesen Säuren weniger löslich; beide Einflüsse dürften die Adsorption steigern, wie es ja überhaupt stets auf Unlöslichkeit des Adsorbens und der analogen Verbindung ankommt. (Vgl. das oben bei den Silberhalogeniden Gesagte.)

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 641 (1913).

Ta_2O_5 sämtlich *ThC* stärker adsorbieren als *ThB*. — Neben dem Isomorphismus werden jedenfalls auch noch andere Einflüsse, z. B. die elektrische Ladung des Adsorbens, von Wichtigkeit sein; zunächst handelte es sich aber darum, die Hauptregel dieser Adsorptionsvorgänge festzustellen, die Details müssen weitern Arbeiten vorbehalten bleiben.

Es ist klar, dass das Bestehen der oben formulierten Gesetzmässigkeit in der adsorbierenden Kraft der verschiedenen Stoffe einen Weg zur Erklärung für das Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen bietet[1]). Das auffallende bei diesen war, dass sie auch aus äusserst verdünnten Lösungen „mit einem Niederschlag eines gewöhnlichen Elementes dann ausfallen, wenn dieses unter Bedingungen gefällt wird, unter welchen das betreffende Radioelement ausfallen würde, wenn es in wägbaren Quantitäten zugegen wäre“[2]). Jene Niederschläge sind aber nach unserer Regel eben gute Adsorbentien, denn dass wägbare Quantitäten des betreffenden Radioelements unter den Versuchsbedingungen ausfallen würden, heisst ja nichts anderes, als dass die analoge Verbindung des Radioelements schwer löslich ist. Wir können uns also den Vorgang der Ausfällung von Radioelementen mit einem nicht isotopen Element so vorstellen, dass der gebildete Niederschlag nur auf jene Radioelemente als kräftiges Adsorbens wirkt, deren analoge Verbindung in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist[3]); der Effekt ist ganz der gleiche, als ob das zugesetzte Reagens das Radioelement direkt fällen würde, und darum „erwiesen sich auch Schlüsse, die aus der Untersuchung dieser winzigen Mengen auf die chemische Natur der Radioelemente gezogen wurden, selten als falsch, wenn man das Verhalten grösserer Mengen des Materials einer Prüfung unterziehen konnte“[4]).

R. Zsigmondy hat gelegentlich darauf aufmerksam gemacht[5]), dass man auch das Kolloidwerden der Radioelemente durch einen Adsorptionsvorgang erklären könnte; der Nachweis einer in dem geforderten Sinn[6]) wirkenden spezifischen Adsorption hat die völlige Be-

[1]) Der Adsorptionsvorgang selber bedarf allerdings noch der Erklärung; über einen Versuch in dieser Richtung, s. F. Paneth, Physik. Zeitschr. **15**, 924 (1914).

[2]) K. Fajans u. P. Beer, loc. cit. S. 3496.

[3]) Wir haben oben festgestellt, dass Säuren mit dem gleichnamigen Anion die Adsorption verstärken; bei vielen der untersuchten Reaktionen dürfte auch noch dieser Umstand (Zusatz eines Überschusses des Fällungsmittels) günstig gewirkt haben.

[4]) F. Soddy, The Chemistry of the Radio-Elements (London 1911) S. 26.

[5]) Kolloid-Zeitschrift **6**, 304 (1913).

[6]) Kolloid-Zeitschrift ebenda.

rechtigung dieser Auffassung dargetan. Trotzdem bleibt es unsicher, ob die Radiokolloide tatsächlich durch Anlagerung eines Radioelements an ein inaktives, in der Lösung suspendiertes Partikelchen entstehen; es ist doch sehr gut denkbar, dass dieselbe Kraft, die z. B. Poloniumteilchen veranlasst, beim Ausschütteln mit Oxyden die Lösung zu verlassen und sich an das feste Oxyd anzulagern, in einer neutralen oder ammoniakalischen *Po*-Lösung zur Folge hat, dass sich die *Po*-Hydroxydmoleküle selber zu grössern Komplexen zusammenschliessen. Man kann versuchen, zwischen den beiden Möglichkeiten dadurch eine Entscheidung zu treffen, dass man untersucht, ob Lösungen von radioaktiven Elementen, die unter besondern Kautelen von allen chemischen Verunreinigungen befreit wurden, beim Ammoniakalischmachen ebenso leicht kolloid werden wie andere, denen man absichtlich Spuren von Kieselsäure oder dergleichen zugesetzt hat.

Der Einfluss von zugesetzten Substanzen auf die Adsorption wollen wir in einer Fortsetzung dieser Arbeit noch näher studieren. Dabei werden wir auch Gelegenheit haben, durch Zusatz des isotopen Elements in steigender Konzentration zu untersuchen, ob die hier festgestellte besondere Art von chemischer Adsorption nur in so ausserordentlich verdünnten Lösungen wirksam ist oder auch für die gewöhnliche Chemie eine gewisse Bedeutung hat. Einzelne Angaben in der Literatur scheinen dafür zu sprechen, dass der hier so deutlich hervortretende Parallelismus zwischen Löslichkeit der analogen Verbindung und chemischer Zusammensetzung des Adsorbens auch bei manchen Adsorptionen in konzentriertern Lösungen eine Rolle spielt[1]). Eine Besprechung der vorliegenden Literatur von diesem Standpunkt aus werden wir erst nach Abschluss unserer Versuche geben.

Zusammenfassung.

Es werden Versuche über die Adsorption von Radioelementen an verschiedenen schwer löslichen Salzen und Oxyden mitgeteilt, wobei sich durchwegs als Regel ergab, dass ein Stoff jene Radioelemente gut adsorbiert, deren analoge Verbindung in dem betreffen-

[1]) Die hierher gehörigen Fälle sind getrennt zu halten von den vielen Versuchen, in denen der chemische Charakter der Adsorption in der Möglichkeit des Zusammentretens von Adsorbens und adsorbierter Substanz zu einer chemischen Verbindung besteht, wo die Adsorption als „Vorläufer der chemischen Verbindung" auftritt. Bei den uns interessierenden Fällen ist eine solche Addition des gelösten Stoffes an das Adsorbens nicht denkbar.

den Lösungsmittel schwer löslich ist. Unter analoger Verbindung ist die Verbindung des Radioelements mit dem elektronegativen Bestandteil des Adsorbens verstanden.

Die Wirkung eines Adsorbens ist dann am kräftigsten, wenn als Lösungsmittel eine Säure mit dem gleichen Anion verwendet wird, eine Erscheinung, die wahrscheinlich auf Verringerung der Löslichkeit des betreffenden Adsorbens und der analogen Verbindung des Radioelements beruht. Ebenso wie Schwefelsäure die Adsorption an Sulfaten, Salzsäure die an Chloriden verstärkt usw., scheint die Adsorption an Oxyden durch Salpetersäure begünstigt zu werden.

Geringe Unterschiede in der Herstellung des Adsorbens verändern den Charakter der Adsorption oft wesentlich; dies kann vielleicht zu einer Methode ausgebildet werden, nicht nur festzustellen, dass die Oberflächen zweier Präparate verschieden sind, sondern mit Hilfe der oben aufgestellten Regel auch Schlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Oberflächen zu ziehen.

Die erwähnte Regel ermöglicht es, das besonders bei Fällungsreaktionen oft unerwartet scharf definierte chemische Verhalten der Radioelemente durch diese besondere Art von Adsorption zu erklären[1]); die Adsorption macht sich also in der Radiochemie nicht, wie gefürchtet, in einer die chemischen Beziehungen verwirrenden, sondern ganz im Gegenteil ordnenden Wirkung geltend. Ob auch das Kolloidwerden der Radioelemente auf einer solchen spezifischen Adsorption beruht, bedarf noch einer eigenen Untersuchung.

[1]) Näheres über den wahrscheinlichen Mechanismus siehe F. Paneth, Physik. Zeitschr. 15, 928 (1914) und besonders Jahrbuch der Radioakt. u. Elektronik 11, 465f. (1914).

Wien, Institut für Radiumforschung der Kaiserl. Akademie der Wissensch.

Beiträge zum Hydratproblem. II.

Eine neue Methode zur Bestimmung der elektrolytischen Wasserüberführung.

Von

Heinrich Remy.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 12. 14.)

Einleitung.

In der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand[1]) wurde schon auf die Bedeutung der exakten Bestimmung der elektrolytischen Wasserüberführung für das Hydratproblem hingewiesen. Wie dort dargelegt wurde, sind für diese Grösse von Washburn[2]) und von Buchböck[3]) durch sehr sorgfältige Messungen Zahlen erhalten worden, die man wenigstens mit einer grossen Wahrscheinlichkeit als richtige Werte ansprechen kann. Da jedoch diese Forscher, um die Konzentrationsänderung des Wassers bestimmen zu können, dem Elektrolyten eine Substanz hinzusetzen, die sich im elektrischen Felde in keiner Weise verschieben darf, deren völlige Indifferenz sich aber niemals völlig einwandfrei nachweisen lässt, so haben immerhin auch ihre Ergebnisse noch eine hypothetische Grundlage. Es schien daher ratsam, nach einer neuen Methode zur Bestimmung der Wasserüberführung Umschau zu halten. Eine solche fand ich darin, dass ich die beim Durchleiten des Stroms durch eine Lösung übergeführte Wassermenge direkt volumetrisch bestimmte.

Beschreibung einer neuen Methode zur Bestimmung der Wasserüberführung.

1. Theorie.

Sendet man durch eine Lösung zwischen reversiblen Elektroden einen elektrischen Strom, so wird (abgesehen von einer durch Erwärmen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 467 (1915).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 513 (1909).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 563 (1906).

stattfindenden Ausdehnung) keine Änderung des Gesamtvolumens der Flüssigkeit erfolgen. An den beiden Elektroden werden jedoch Volumänderungen statthaben, die einander entgegengesetzt gleich sind[1]). Um sie der Messung zugänglich zu machen, muss man den Mittelpunkt der Lösung auf irgend eine Weise fixieren. Da unter Nichtbeachtung der Hydrattheorie, wie eine einfache Rechnung ergibt, diese Volumänderungen äusserst klein sind, hat man bisher noch nicht den Versuch gemacht, sie direkt zu messen. Nimmt man jedoch die Möglichkeit einer Wasserüberführung durch die Ionen an, so wird man eine Volumänderung von viel bedeutenderem Betrage erwarten dürfen, da jedes hintransportierte Mol Wasser eine Ausdehnung um 18 ccm verursachen muss. Die Volumänderung infolge der andern Elektrodenvorgänge lagert sich natürlich darüber.

Im folgenden ist die Volumänderung, die bei der Elektrolyse einer Lösung erfolgt, unter der Annahme berechnet, dass der Mittelpunkt der Flüssigkeit durch Verwandeln desselben in ein Gelee festgelegt worden sei. Inwieweit dies realisierbar ist, wird später untersucht werden. Die beim Übergang aus dem einen Medium ins andere sich abspielenden Prozesse betrachten wir als unendlich nahe der Grenzfläche vor sich gehend. Da die Überführungszahlen in Gelatine von denen in wässerigen Lösungen ein wenig verschieden zu sein scheinen, wird wahrscheinlich bei der Elektrolyse an der Grenzfläche zwischen Gelee und Flüssigkeit eine Konzentrationsänderung auftreten[2]). Man wird jedoch mit vollem Recht annehmen dürfen, dass diese so gering ist, dass sie keine Änderung in der Stärke der Wasserumhüllung verursacht.

Es seien nun zunächst einige Bezeichnungen angeführt, die in folgendem benutzt werden sollen.

w_c = wahre Überführungszahl des Anions bei der Konzentration c (unter Konzentration wird hier verstanden: Mol pro Liter).

Die entsprechende Überführungszahl des Kations ist dann natürlich gleich $1 - w_c$. Diese Überführungszahlen seien in dieser Ableitung die für gelatinierte Lösungen geltenden.

$\mathfrak{H}_k^c$ = Anzahl Mole des an ein Mol des Kations gebundenen Wassers (in der gewöhnlichen Lösung) bei der Elektrolytkonzentration c.

$\mathfrak{H}_A^c$ = der entsprechende Ausdruck für das Anion.

---

[1]) Hierbei ist eine lineare Beziehung zwischen Konzentration und spezifischem Gewicht vorausgesetzt, was für kleine Konzentrationsänderungen erlaubt sein dürfte.

[2]) Vgl. Riesenfeld, Dissertation, Göttingen 1901.

h_K^c und h_A^c = Anzahl Mole des an ein Mol des Kations, bzw. Anions in der gelatinierten Lösung gebundenen Wassers.

dV_A = Volumzunahme an der Anode (bzw. wenn negativ, gleich Volumabnahme).

Wo sie sich von selbst verstehen, sind die Indices weggelassen. So bezeichnet $Cl(H_2O)_h'$ ein Chlorion, das h_{Cl} Moleküle Wasser gebunden hat.

$d\varphi_{(n,\,S,\,c)}$ = Volumzunahme, die entsteht, wenn man n Mole des Stoffs S in einer c-molaren Lösung des gleichen Stoffs bei Zimmertemperatur auflöst.

Bekanntlich setzt sich das Volumen der entstehenden Lösung nicht rein additiv aus den Volumina des Wassers und des gelösten Stoffs zusammen. Man nimmt an, dass das Lösungsmittel Wasser infolge der Gegenwart freier Ionen eine Kontraktion erfährt, und bezeichnet die Erscheinung als Elektrostriktion[1]). Vom Standpunkte der Hydrattheorie aus lässt sich aber eine solche Volumänderung auch darauf zurückführen, dass die entstehenden Ionen Wassermoleküle an sich reissen. Der Betrag der Volumänderung, der auf Rechnung der durch die elektrostatischen Kräfte bewirkten Kontraktion zu setzen ist, sei als „eigentliche Elektrostriktion" bezeichnet und durch ε ausgedrückt. Es sei also $\varepsilon_{(n,\,S,\,c)}$ = eigentliche Elektrostriktion, die hervorgerufen wird, wenn man n Mole des Stoffs S zu einem Liter einer c-molaren Lösung des gleichen Stoffs fügt[2]).

Die Volumzunahme $d\varphi$ ist von der Konzentration abhängig. Nimmt man aber n sehr klein (wie es in den im folgenden beschriebenen Versuche der Fall war), so kann man setzen $d\varphi_{(n,\,S,\,c)} = n \,.\, d\varphi_{(S,\,c)}$, d. h. gleich dem n-fachen der Volumänderung, die entsteht, wenn man ein Mol des Stoffs S zu einer c-normalen Lösung auflöst. Diese Grösse wird auch als scheinbares Volumen des Stoffs S in der Lösung bezeichnet.

$|Ag|$, $|AgCl|$, $|Ag'|$ usw., also in Strichen eingeschlossene chemische Symbole, bezeichnen das Volumen des betreffenden Mols in ccm.

Die Volumzunahme, die ein Liter einer $LiCl$-Lösung von der Konzentration c durch Auflösen von n Molen Lithiumchlorid erfährt, ist nach obiger Überlegung, vollständige Dissociation vorausgesetzt:

$$d\varphi_{(n,\,LiCl,\,c)} = n\,|\,Li(H_2O)_{\mathfrak{H}}'\,| + n\,|\,Cl(H_2O)_{\mathfrak{H}}'\,| - n\,|\,\mathfrak{H}_{Li}(H_2O)\,| - n\,|\,\mathfrak{H}_{Cl}(H_2O)\,| + \varepsilon_{(n,\,LiCl,\,c)}.$$

[1]) Nernst, Theoret. Chemie, 5. Aufl., Stuttgart 1907, S. 383.

[2]) ε ist also eine negative Grösse, eine Volumverminderung.

Findet keine eigentliche Elektrostriktion statt, so ist $\varepsilon = 0$. Findet keine Wasseranlagerung statt, so sind $\mathfrak{H}_{Li} = 0$ und $\mathfrak{H}_{Cl} = 0$, und die Kontraktion kommt voll auf Rechnung der Elektrostriktion.

Es werde nun eine 1-norm. *LiCl*-Lösung unter Verwendung von Silber als Anode und Chlorsilber als Kathode elektrolysiert. Wir betrachten die Volumänderung an der Anode, die durch Hindurchleiten von 96540 Coulomb durch die Lösung hervorgerufen wird.

Ein g-Ion Chlor verbindet sich mit einem Äquivalent Silber zu Chlorsilber. Dabei gibt das Chlorion das gebundene Wasser ab (da ja Chlorsilber wasserfrei ist). Aus dem Gel wandern w Chlorionen in die Lösung hinein. Jedes g-Ion hatte im Gel h_{Cl} Mole Wasser gebunden, w g-Ionen also $w.h_{Cl}$ Mole; sie verwandeln sich in Ionen mit der Umhüllungszahl $\mathfrak{H}_{Cl}$ und nehmen also $w(\mathfrak{H}_{Cl} - h_{Cl})$ Mole Wasser auf [oder geben $w(h_{Cl} - \mathfrak{H}_{Cl})$ Mole Wasser ab]. $1-w$ g-Ionen Lithium gehen in die gelatinierte Lösung über, wobei sie $(1-w)(\mathfrak{H}_{Li} - h_{Li})$ Mole Wasser abgeben. Da die Konzentrationsabnahme des Elektrolyten $(1-w)$ beträgt, so kommt noch eine eigentliche Elektrostriktion hinzu $= -\varepsilon_{(1-w,\,LiCl,\,1)}$. Die Volumzunahme stellt sich also durch folgende Gleichung dar, in der die einzelnen Glieder in der obigen Reihenfolge berücksichtigt sind:

$$
\begin{aligned}
dV_A = &- \mid Cl(H_2O)_{\mathfrak{H}}' \mid - \mid Ag \mid + \mid AgCl \mid + \mathfrak{H}_{Cl} \mid H_2O \mid \\
&+ w \mid Cl(H_2O)_{\mathfrak{H}}' \mid - w(\mathfrak{H}_{Cl} - h_{Cl}) \mid H_2O \mid \\
&- (1-w) \mid Li(H_2O)_{\mathfrak{H}}' \mid + (1-w)(\mathfrak{H}_{Li} - h_{Li}) \mid H_2O \mid \\
&- \varepsilon_{(1-w,\,LiCl,\,1)} \\
= &\mid AgCl \mid - \mid Ag \mid + (1-w)\mathfrak{H}_{Cl} \mid H_2O \mid + (1-w)\mathfrak{H}_{Li} \mid H_2O \mid \\
&- (1-w) \mid Li(H_2O)_{\mathfrak{H}}' \mid - (1-w) \mid Cl(H_2O)_{\mathfrak{H}}' \mid \\
&- \varepsilon_{(1-w,\,LiCl,\,1)} - (1-w)h_{Li} \mid H_2O \mid + wh_{Cl} \mid H_2O \mid \\
= &\mid AgCl \mid - \mid Ag \mid - d\varphi_{(1-w,\,LiCl,\,1)} - [(1-w)h_{Li} - wh_{Cl}] \mid H_2O \mid \\
= &\mid AgCl \mid - \mid Ag \mid - d\varphi_{(1-w,\,LiCl,\,1)} - \mathfrak{W}' \mid H_2O \mid \\
-dV_A + &\mid AgCl \mid - \mid Ag \mid - d\varphi_{(1-w,\,LiCl,\,1)} = \mathfrak{W}' \mid H_2O \mid ,
\end{aligned}
$$

wenn $\mathfrak{W}'$ die Wasserüberführung durch die gelatinierte Lösung hindurch bezeichnet.

Wurden nicht 96540, sondern p Coulomb durch die Lösung geschickt, so ist der Ausdruck links vom Gleichheitszeichen mit $\frac{96540}{p}$ zu multiplizieren. Die drei letzten Glieder links vom Gleichheitszeichen sind mit völlig ausreichender Genauigkeit berechenbar. Wie man nachher sehen wird, kommen sie im Vergleich zum ersten Gliede in vielen

Fällen überhaupt nicht in Betracht. $\mathfrak{W}'$ ist dann einfach gleich der durch das Molvolumen des Wassers (= 18) dividierten Volumabnahme an der Anode.

Es wurde in der Ableitung noch nicht berücksichtigt, dass auch Gelatinemoleküle in die Elektrodenflüssigkeit hinein wandern können, sei es direkt infolge der den Kolloidmolekülen anhaftenden elektrischen Ladung oder in komplexen Verbindungen mit den in der Lösung vorhandenen Ionen. Die erstere Erscheinung müsste sich in dem Auftreten einer Verschärfung an der einen und einer Verwaschung an der andern Grenzfläche zwischen Gelee und Lösung bemerkbar machen, wenigstens, wenn sie in beträchtlichem Masse statthätte. Es sei gleich vorausgenommen, dass sich bei keinem der Versuche etwas derartiges zeigte. Wenn eine erhebliche Komplexsalzbildung zwischen Ionen und Gelatinemolekülen stattfände, so müsste dies aus den Überführungszahlen der Salze in Gelatine ersichtlich sein. Diese weichen jedoch nicht namhaft von denen im Wasser ab. Ein geringer Transport von Gelatinemolekülen kann auf eine Volumänderung, wenn diese selbst von einem erheblichern Betrage ist, keinen bedeutenden Einfluss haben. Die Wasserüberführung selbst kann freilich durch Komplexsalzbildung geändert werden, da diese erheblich von den Ionenbeweglichkeiten abhängig ist. Es wird also nicht aus dem Auge gelassen werden dürfen, dass die nach der beschriebenen Methode erhaltenen Werte zunächst nur die Wasserüberführung durch eine gelatinierte Zwischenschicht hindurch gelten.

2. Die Apparatur.

Der benutzte Apparat ist in Fig. 1 abgebildet. Das zur Aufnahme der Gelatine dienende Gefäss G ist mit zwei Tuben versehen, in welche die gebogenen Ansatzröhren der Seitengefässe A dicht hineinpassen. Die am Mittelgefäss angeschmolzene Glasröhre S dient als Halter und dazu, in G den Atmosphärendruck konstant zu halten. Die Seitengefässe sind durch dreifach durchbohrte Gummistopfen P verschlossen. Die mittlere Durchbohrung dieser Stopfen ist nur von Nadeldicke. Sie umschliesst luftdicht einen ca. 1 mm dicken Silberdraht, der an die Silberelektrode E angeschweisst ist.

Die Elektroden bestanden aus Silberblech von 0·4 mm Dicke, 6 cm Länge und 3 cm Breite. Nach Anschweissen des Silberdrahts an der Längsseite, wobei gleichzeitig das ganze Blech kurze Zeit geglüht wurde, um es biegsam und unelastisch zu machen, wurde das Blech über einem Glasstab aufgerollt unter Dazwischenlegen von mehrfach zusammengefaltetem Papier, so dass nach dessen Wegnahme zwischen den

einzelnen Windungen ein Zwischenraum blieb. Die Oberfläche der so hergestellten Elektroden wurde nun noch durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure gereinigt und etwas aufgerauht. Dann wurde gründlich mit destilliertem Wasser abgespült. Die eine der Elektroden, die als Kathode dienen sollte, wurde nun zunächst zum Teil in Chlorsilber verwandelt. Dies geschah dadurch, dass man sie als Anode bei der Elektrolyse von 2-norm. Salzsäure verwandte. Die Bildung von Chlorsilber geht dabei tief in das Innere der Silberplatte hinein, so dass die Kapazität einer solchen Elektrode recht gross ist. Beispielsweise wurde bei einem Versuch eine Kapazität von mindestens 0·007 Ampèrestunden pro Quadratzentimeter einseitiger Oberfläche gefunden bei einer Stromstärke von 0·0003 Ampère pro Quadratzentimeter. Unter Kapazität ist

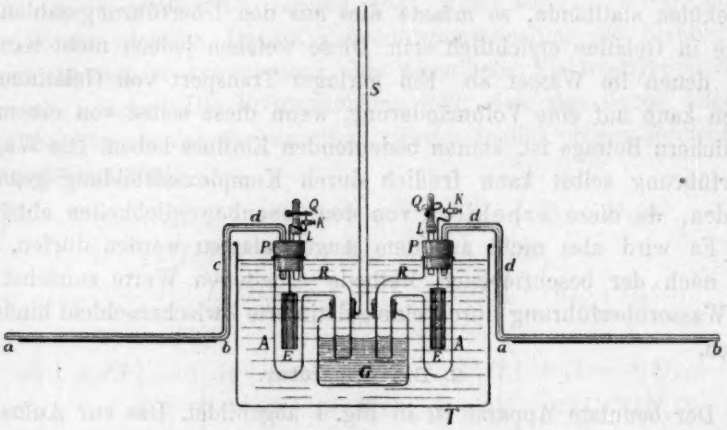


Fig. 1.

hier die Strommenge verstanden, die die Elektrode ohne die geringste sichtbare Gasentwicklung aushält. Die benutzten Elektroden ertragen also einen Strom von 0·01 Ampère auf die Dauer von 24 Stunden bequem, sind also für nicht zu grosse Stromstärken ausgezeichnet verwendbar und viel bequemer als Elektroden in der von Washburn beschriebenen Form. Sie dürfen jedoch nicht getrocknet werden, da sie sonst abblättern. Die bei den Überführungsversuchen angewandten Strommengen waren weitaus geringer als die von den Elektroden noch ertragenen. Für die Versuche mit Lösungen von Bromiden wurde eine besondere Kathode hergestellt, indem eine Silberelektrode durch Verwendung als Anode bei der Elektrolyse einer Bromkaliumlösung bromiert wurde.

Die Silberelektroden waren ohne weiteres gebrauchsfertig. Ihre Kapazität dürfte freilich nach einigem Gebrauch erheblich gestiegen sein.

Durch eine zweite Bohrung der Gummistopfen P gingen, wie in der Zeichnung ersichtlich, gebogene Kapillaren c von ca. 4—5 mm äusserem Durchmesser. Der innere Durchmesser lag unterhalb 1 mm. Der wagerechte Teil ab der Kapillaren war mit Millimeterpapier unterklebt. Dieser Teil wurde durch Ausmessen mit Quecksilber kalibriert. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Nr. der Kapillaren	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Ein Teilstrich = cmm	6·905	6·27	6·905	5·92	8·82	7·99	8·80	7·99

Unter Teilstrich sind die Abstände der stark ausgezogenen Striche verstanden (deren Entfernung gleich 1 cm war). Die Genauigkeit der Ablesung beträgt etwa 0·1 Teilstriche. Bei der Kalibrierung jedoch wurde eine grössere Genauigkeit erzielt (ca. 0·03 Teilstriche). Die Ablesung wurde dadurch erleichtert, dass die Skalen mit einem dunklen Klebmittel an den Kapillaren angeheftet waren.

Die mehrfache Biegung und die (annähernd) wagerechte Einstellung der Teile ab der Kapillaren erfolgte aus dem Grunde, um bedeutendere Drucke des Wassers auf die Gelatine und eine etwa dadurch verursachte Verschiebung zu vermeiden. Es war jedoch durch Vorversuche festgestellt, dass selbst bei einem ziemlich bedeutenden hydrostatischen Druck (30 cm) das Eindringen von Wasser in eine Gelatinelösung nur sehr langsam erfolgt und bei geringem Druck in der in Betracht kommenden Zeit ganz unmerklich wird.

In die dritte Durchbohrung der Gummistopfen P sind kurze Glasröhren L eingefügt. Über das ausserhalb der Flüssigkeit befindliche Ende dieser Glasröhren ist ein Stück dicken Gummischlauchs gezogen, das durch einen Quetschhahn Q verschlossen ist. Diese Röhrchen dienen zum Einstellen der Flüssigkeitssäulen in den Kapillaren.

Der ganze Apparat war in einen Thermostaten T eingesenkt, der durch fliessendes Wasser und Regulierung der Gaszufuhr auf annähernd konstante Temperatur erhalten wurde. Die Kapillaren wurden bei d durch besondere Klammern festgehalten. In der Regel waren zwei der beschriebenen Apparate gleichzeitig in den Thermostaten eingelassen. Wenn tunlich, wurden sie auch nacheinander von demselben Strome durchflossen.

Die Strommessung erfolgte meist mittels eines Wasserstoffvoltameters von der Form der Fig. 2, das gestattete, vor der Ablesung

durch Heben oder Senken des Niveaugefässes im Innern des Rohrs einen dem Äussern gleichen Druck herzustellen. Es standen drei Voltameter zur Verfügung, deren Röhren alle in Zwanzigstel ccm eingeteilt waren. Bei zweien betrug der Inhalt der Messröhre 25 ccm bei einer Länge von 54, bzw. 33 cm. Die Messröhre des andern fasste 10 ccm bei einer Länge von 23 cm.

In den Fällen, wo die durchgesandte Elektrizitätsmenge sehr gering war, wurde der Strom durch ein Milliampèremeter gemessen, dessen Skala nach beiden Seiten vom Nullpunkt 30 Teilstriche enthielt, deren Zehntel noch bequem abgeschätzt werden konnten. Ein Teilstrich entsprach 0·0147 Milliampère.

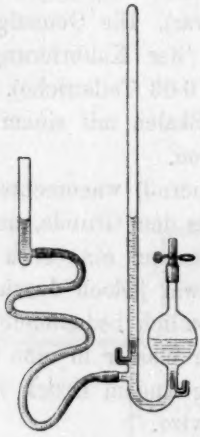


Fig. 2.

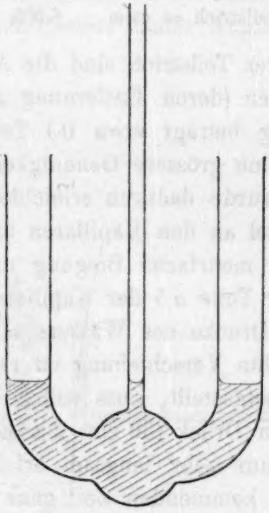


Fig. 3.

Die beschriebene Form des Apparats war ursprünglich deshalb statt der einfachern der Fig. 3 gewählt worden, weil man die Annahme gemacht hatte, dass vielleicht zwischen Gel und Glaswand durch Einfluss der Potentialdifferenz Flüssigkeit durchgepresst werden könne, was bei einem Apparat von der Form der Fig. 1 nicht möglich gewesen wäre. Obgleich sich nun später zeigte, dass auch bei Gefässen, wie sie Fig. 3 darstellt, der mechanische Transport von Flüssigkeit nicht grösser ist, wurden doch die meisten Versuche mit den zuerst beschriebenen Apparaten angestellt, weil sie sich als handlicher erwiesen. Auch war bei ihnen der Widerstand gegen eine Verschiebung der Flüssigkeit durch hydrostatische Druckkräfte grösser als bei den Apparaten der zweiten Form.

3. Ausführung der Versuche.

Die verwendeten Lösungen wurden durch Auflösen einer auf ca. $^1/_{100}$ g genau abgewogenen Menge (10—40 g) Salz in destilliertem Wasser hergestellt. Die Änderung der Wasserüberführung mit der Konzentration ist nicht derartig stark, dass ein genauerer Titer der Lösungen erforderlich gewesen wäre.

Die Gelees wurden durch Mischen einer bestimmten Menge heisser Gelatinelösung mit einer bestimmten Salzlösung hergestellt. Es wurde gute, reine Handelsgelatine verwandt. Sie wurde vor dem Gebrauch nach dem von Lobry de Bruyn[1]) angegebenen Verfahren gereinigt.

Es wurden zum Beispiel 40 g Gelatine in 200 ccm destilliertem Wasser auf dem Wasserbade gelöst, heiss durch einen Büchnertrichter filtriert, nach dem Erkalten in ca. zentimetergrosse Würfel geschnitten und während zweier Tage mit 7—10mal gewechseltem, destilliertem Wasser stehen gelassen. Der spezifische Widerstand stieg dabei um ca. das Siebenfache. Nachdem das letzte Wasser abgegossen war, wurde die eingetretene Gewichtszunahme konstatiert. Durch Zugeben von Wasser wurde ein gewünschtes Gewichtsverhältnis zwischen Wasser und Gelatine hergestellt. Man habe so z. B. eine 12·5 %ige Gelatinelösung erhalten. Werden 144 ccm davon mit 6 ccm einer 0·25-norm. *KCl*-Lösung gemischt, wobei die Lösung erwärmt wird, so hat man ein 12 %iges Gelee, das in bezug auf Kaliumchlorid 0·01-normal ist. Dieses Gelee wird in das Mittelgefäss *G* von Apparat 1 eingefüllt, die Seitengefässe *A* werden fest eingefügt, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Das Gel ist dann erstarrt.

Man giesst nun die Gefässe *A* (Fig. 1) mit 0·01-norm. *KCl*-Lösung bis zum Rande voll, wobei man darauf achtet, dass in dem Kniestück der Ansatzröhren *R* keine Luftblasen haften bleiben. Die Elektroden *E*, die ein für allemal in dem Gummistopfen, in die sie einmal eingepresst sind, verbleiben, sind vorher entsprechend vorbereitet, chloriert oder reduziert worden. Sie werden in mit destilliertem Wasser gefüllten Reagensgläsern aufbewahrt. Man spült sie nun gut mit 0·01-norm. *KCl*-Lösung, wobei auch die Gummistopfen mit der Lösung befeuchtet werden, drückt die durch Durchsaugen von Luft gut getrockneten Kapillaren *c* in die Stopfen (die Glasröhren *L* mit Schlauch bleiben ebenfalls dauernd darin) und presst den Gummistopfen schnell in die Öffnung des Gefässes *A*. Die Lösung steigt dabei in der Röhre *L* empor und sinkt dann langsam in ihr, indem sie in die Kapillaren vordringt. Man verschliesst die Röhre *L* schnell mittels des Quetschhahns *Q*, sobald

[1]) Rec. Trav. Chim. 19, 236.

die Lösung die ganze Kapillare ausfüllt. Es darf dann noch nicht alle Flüssigkeit aus der Röhre L ausgelaufen sein, da sonst Luftblasen durch sie eindringen, die sich nur durch erneutes Lösen des Stopfens entfernen lassen. Man füllt nun eine rechtwinklig gebogene kurze Glasröhre, über deren beide Enden kurze Gummischläuche gezogen sind, durch Saugen mittels eines an einem Ende in den Gummischlauch gesteckten Röhrchens mit 0·01-norm. KCl-Lösung und verschliesst mittels Quetschhahn, der den einen Gummischlauch zusammenpresst. Der andere wird bei a, bzw. b über die Kapillare gezogen, an deren Ende ein Tropfen hängt, so dass keine Luftblase dazwischen tritt, was unschwer zu erreichen ist. Der letzt erwähnte Quetschhahn wird dann fortgenommen und durch Saugen am Schlauche L (wieder unter Einschalten einer geeigneten Glasröhre als Mundstück) so viel Flüssigkeit, als benötigt wird, nachgefüllt. Die in der gebogenen Röhre befindliche reicht dazu völlig aus. Nun wird diese Röhre abgenommen, das Ende a der Kapillaren mit Fliesspapier getrocknet und durch Saugen bei L der Meniskus in der Kapillaren eingestellt. Dieses Einstellen wird zweckmässig nach Einbau des Apparats in den Thermostaten vorgenommen. Die Lösung muss in L so hoch stehen, dass sich noch oberhalb des Quetschhahns Q Flüssigkeit befindet, damit der Verschluss luftdicht ist. Den so hergerichteten Apparat lässt man einen halben Tag oder auch über Nacht stehen und kontrolliert die Stellung der Menisken. Nötigenfalls stellt man neu ein. Zeigt sich im Laufe einer bestimmten Zeit, die je nach der Dauer des Versuchs bemessen werden kann (gewöhnlich einer Stunde), keine merkliche Verschiebung der Menisken, bzw. eine Verschiebung auf beiden Seiten, die sich kompensiert (diese rührt von einer Volumänderung der gesamten Flüssigkeit durch Temperaturschwankungen her), so kann mit dem eigentlichen Versuch begonnen werden. Die Anschaltung der stromzuführenden Drähte, die bei K festgeklemmt werden, hat man vorher besorgt. Ausser dem zur genauen Messung des Stroms dienenden Wasserstoffvoltameter war meistens noch ein gewöhnliches, empfindliches Ampèremeter eingeschaltet, das gestattete, mittels eines vorgeschalteten Widerstands eine geeignete Stromstärke zu wählen. Es erwies sich im allgemeinen eine Versuchsdauer von 3—5 Stunden als vorteilhaft. Nur bei sehr starker Wasserverschiebung wurde sie erheblich geringer genommen. War der verwandte Strom verhältnismässig stark (über 5 Milliampère), so erwies es sich für die Konstanz der Resultate als vorteilhaft, die letzte halbe Stunde mit auf die Hälfte oder auf ein Drittel verminderter Stromstärke zu arbeiten.

Nach Ausführung einer solchen Bestimmung wurde der Gang der Menisken weiter kontrolliert. Im allgemeinen hörte mit Ausschalten des Stroms momentan auch die Verschiebung der Menisken auf. Wo jedoch noch eine solche stattfand, war sie gering und nach spätestens 15 Minuten beendet. Es wurde dann der letztere Stand als massgebend betrachtet.

Vor Beginn einer zweiten Bestimmung wurde dem Apparat mindestens eine Stunde Ruhezeit gegönnt, und jedesmal von neuem die Konstanz der Menisken nach ihrer Neueinstellung einige Zeit kontrolliert.

Zwischen den einzelnen Bestimmungen wurde häufig die Stromrichtung umgekehrt. Dabei war natürlich darauf zu achten, dass die gegebenenfalls durch die erste Bestimmung nur schwach chlorierte Elektrode, die jetzt als Kathode diente, nicht zu sehr erschöpft wurde. Es war darum gut, die bei der ersten Bestimmung als Anode dienende Elektrode vor dem Versuch nicht vollständig zu reduzieren. Eine wenn auch ziemlich erheblich chlorierte Elektrode ist nämlich sowohl als Anode wie als Kathode verwendbar, ohne zu irgendeiner Gasentwicklung Anlass zu geben.

4. Die Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der Versuche sind in den Tabellen 2 bis 6 zur Darstellung gebracht. Die Konzentration der Salze ist dort in Grammäquivalent pro Liter angegeben, die der Gelatine in g pro 100 g Wasser. Unter t sind die Temperaturen zu Anfang und zu Ende einer Bestimmung verzeichnet. H_2 bezeichnet die durch den angewandten Strom abgeschiedene Wasserstoffmenge in ccm, reduziert auf Normaldruck und 0°. In den Fällen, wo die Stromstärke durch das Milliampèremeter gemessen wurde, ist diese unter J in Milliampère angegeben.

Der spezifische Widerstand der gelatinierten Lösung wurde nach Beendigung einer Bestimmungsreihe und Umfüllen des Gels in ein Leitfähigkeitsgefäss mittels Wechselstrom und Telephon bestimmt. Es wurde je nach Grösse des Widerstands eins von drei Leitfähigkeitsgefässen benutzt, deren Widerstandskapazitäten 0·1226, 0·403 und 4·305 betrugen. Aus dem auf 18° bezogenen spezifischen Widerstand, der unter $\frac{1}{\varkappa}\,18^0$ angegeben ist, wurde der bei den einzelnen Bestimmungen herrschende spezifische Widerstand $\frac{1}{\varkappa}$ durch Umrechnen auf die Versuchstemperatur erhalten. Hierbei wurde wegen der selbstverständ-

Tabelle 2.

Wasserüberführung in Kaliumchloridlösungen.

Versuch Nr.	Elektrolyt. Konzentr.	Konz. der Gel. in %	t	H_2	J in Milli-Amp.	Vers.-Dauer in Min.	$\frac{1}{\varkappa}$ 18°	Verschieb. in cmm An.	Verschieb. in cmm Kath.	$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv}{F}$ korr.	$\frac{1}{\varkappa}$	$\frac{dv.\varkappa}{F}$
			14·9										
36a	1	5·6	15·1	17·33	—	220	10·01	51·3	25·3	24·75	26·2	10·70	2·45
			14·3										
b			—	14·43	—	180	—	38·4	22·7	23·7	25·1	10·90	2·30
			15·5										
c			15·6	19·14	—	200	—	47·8	13·5	17·95	19·4	10·61	1·83
			15·6										
27a	1	5·8	15·8	11·93	—	160	10·1	30·30	16·56	22·0	23·4	10·6	2·21
			16·7										
b			16·6	13·12	—	190	ber.	42·7	38·5	34·6	36·0	10·4	3·46
			17·3										
c			17·4	15·29	—	215	—	42·6	27·85	25·8	27·2	10·3	2·64
			14·9										
35a	1	11·2	15·1	17·33	—	220	10·25	53·6	45·9	32·1	33·5	10·95	3·06
			14·3										
b			—	14·43	—	180	—	47·7	37·2	33·0	34·4	11·08	3·10
			15·5										
c			15·6	19·14	—	200	—	79·4	41·6	35·4	36·8	10·86	3·39
			14·8										
19a	0·5	11·5	15·6	10·39	—	180	19·1	34·84	43·80	42·4	44·2	20·3	2·18
			16·0										
b			16·0	9·46	—	225	ber.	37·16	36·40	43·6	45·4	19·8	2·29
			17·9										
21a	0·5	11·5	18·1	8·00	—	165	19·1	35·40	29·00	45·0	46·8	19·1	2·45
			17·2										
b			17·9	8·25	—	225	ber.	39·75	27·65	45·7	47·5	19·3	2·46
			14·8										
20a	0·25	11·5	15·6	10·39	—	180	45·03	60·2	81·0	76·2	78·2	48·65	1·61
			16·0										
b			16·5	9·46	—	225	—	75·7	70·6	86·7	88·6	47·3	1·87
			15·1										
32a	0·1	7	15·5	2·12	—	100	96·7	36·7	28·5	172	174	103	1·69
			15·6										
b			14·7	4·76	—	125	—	95·5	67·0	191	193	104	1·86
			16·6										
c			17·2	3·77	—	165	—	70·3	60·2	194	196	98·8	1·98
			16·0										
24a	0·1	7	16·0	0·89	—	80	86·9	6·33	8·63	92·4	94·5	91·0	1·04
			16·1										
b			16·4	5·54	—	190	—	76·5	72·5	151	153	91·3	1·68

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	Elektrolyt. Konzentr.	Konz. der Gel. in %	t	H_2	J in Milli-Amp.	Vers.-Dauer in Min.	$\frac{1}{\varkappa}$ 18°	Verschieb. in cmm An.	Verschieb. in cmm Kath.	$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv}{F}$ korr.	$\frac{1}{\varkappa}$	$\frac{dv.\varkappa}{F}$
			13·9										
c			14·3	7·01	—	180	—	96·3	97·0	155	157	95·2	1·65
			15·2										
d			15·9	5·72	—	105	—	83·5	94·5	175	177	92·0	1·92
			0·00										
e			0·00	1·15	—	45	—	14·8	17·5	158	160	143·5	1·12
			15·6										
31a	0·1	13·4	14·7	4·76	—	125	102	62·6	42·8	124	126	108·8	1·16
			16·6										
b			17·2	3·17	—	165	—	48·9	38·2	154	156	103·9	1·50
			16·8										
22a	0·1	13	16·5	5·96	—	110	83·9	79·9	67·2	138	140	86·5	1·62
			16·5										
b			16·6	4·09	—	100	—	59·0	47·0	145	147	86·5	1·70
			16·6										
c			15·7	6·81	—	175	—	108·1	75·1	151	153	86·5	1·77
			16·1										
d			16·1	5·40	—	165	—	77·3	77·8	161	163	87·4	1·87
			17·2										
33a	0·01	6	17·2	0·70	—	50	736	118·5	92·4	1690	—	748	2·26
			16·3										
b			16·5	0·94	—	105	—	135·2	138	1630	—	762	2·14
			16·9										
c			16·8	0·71	—	90	—	134·7	86·0	1740	—	755	2·30
			17·6										
d			18·3	0·62	—	90	—	143·7	70·6	1940	—	736	2·64
			16·0										
25a	0·01	7	16·0	0·89	—	80	685	129·1	103·1	1465	—	717	2·02
			16·0										
b			16·4	1·06	—	45	—	181·0	104·9	1510	—	713	2·12
			15·9										
30a	0·01	12	16·8	1·39	—	105	757	126·3	100·4	914	916	782	1·17
			16·4										
b			16·6	0·94	—	65	—	126·0	57·3	1092	1094	782	1·40
			16·6										
c			16·9	1·36	—	80	—	75·8	138·8	885	887	780	1·14
			17·2										
34a	0·01	13·3	17·2	0·70	—	50	722	66·2	52·1	948	950	738	1·29
			16·3										
b			16·5	0·94	—	105	—	72·7	76·5	890	892	748	1·19

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	Elektrolyt. Konzentr.	Konz. der Gel. in %	t	H_2	J in Milli-Amp.	Vers.-Dauer in Min.	$\frac{1}{\varkappa}$ 18°	Verschieb. in cmm An.	Verschieb. in cmm Kath.	$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv}{F}$ korr.	$\frac{1}{\varkappa}$	$\frac{dv.\varkappa}{F}$
			16·9										
c			16·8	0·71	—	90	—	65·4	49·1	904	906	740	1·22
			17·6										
d			18·3	0·62	—	90	—	57·4	38·8	869	871	722	1·21
			15·5										
39a	0·001	6	16·1	—	0·26	52	2440	96·9	59·8	9330	—	2650	3·52
			14·6										
b			14·0	—	0·225	73	—	104·8	45·4	7370	—	2740	2·69
			14·4										
c			14·5	—	0·295	65	—	81·8	88·0	7130	—	2740	2·60
			15·5										
40a	0·001	6	16·1	—	0·26	52	3280	91·1	55·6	8730	—	3450	2·53
			14·6										
b			14·0	—	0·225	73	—	119·3	42·9	7970	—	3570	2·23
			14·4										
c			14·5	—	0·295	65	—	81·2	90·7	7220	—	3560	2·03
			13·9										
49a	0·001	6	14·1	—	0·26	72	3362	118·1	56·0	7490	—	3680	2·08
			14·3										
b			14·7	—	0·125	165	—	93·0	94·8	7320	—	3630	2·02
			15·2										
c			15·4	—	0·285	63	—	100·8	65·9	7470	—	3570	2·09
			14·5										
d			14·5	—	0·28	51	—	90·1	45·4	7640	—	3630	2·10
			16·8										
23a	0·001	7	—	—	0·36	60	3635	111·2	64·4	6540	—	3730	1·75
			16·5										
b			16·5	—	0·265	80	—	112·9	37·9	5700	—	3750	1·52
			16·6										
c			—	—	0·18	105	—	100·0	24·5	5300	—	3750	1·41
			16·0										
d			15·9	—	0·29	60	—	63·1	62·8	5820	—	3820	1·52
			16·4										
29a	0·001	12	16·1	—	0·24	125	2805	65·7	43·4	2930	—	2995	0·98
			16·3										
b			16·8	—	0·20	120	—	46·4	31·55	2610	—	2970	0·88
			18·0										
c			18·2	—	0·34	45	—	14·85	30·03	2360	—	2805	0·84

lich nicht grossen Genauigkeit der Werte abgekürzt gerechnet. In einigen Fällen, wo der spezifische Widerstand nicht experimentell be-

stimmt war, wurde er aus der Konzentration der Lösung und der Konzentration der Gelatine berechnet. Dies ist jedesmal unter dem auf 18° bezogenen spezifischen Widerstand angegeben.

Tabelle 3.

Wasserüberführung in Lithiumchloridlösungen.

Versuch Nr.	Elektrolyt. Konzentr.	Konz. der Gel. in %	t	H_2	J in Milli-Amp.	Vers.-Dauer in Min.	$\frac{1}{\varkappa}$ 18°	Verschieb. in cmm An.	Verschieb. in cmm Kath.	$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv}{F}$ korr.	$\frac{1}{\varkappa}$	$\frac{dv.\varkappa}{F}$
			16·0										
12a	0·5	11	19·6	6·83	—	290	27·5	4·28	42·55	38·4	48·8	27·6	1·77
			17·0										
b			17·0	17·87	—	265	—	58·8	66·0	39·2	49·6	28·1	1·77
			16·8										
13a	0·5	11	17·2	16·58	—	125	27·5	58·3	59·0	39·7	50·1	28·1	1·78
			17·0										
b			16·7	8·39	—	125	—	31·2	26·8	38·7	49·1	28·2	1·74
			16·2										
3a	0·5	25	17·8	8·28	—	195	27·5	14·41	31·25	30·9	41·3	28·1	1·47
			17·7										
b			16·6	8·07	—	190	—	37·55	12·08	34·5	44·9	28·0	1·60
			16·7										
c			17·0	8·32	—	211	—	21·40	23·95	30·6	41·0	28·2	1·45
			16·9										
d			16·7	8·83	—	159	—	25·70	22·85	30·8	41·2	28·2	1·46
			16·0										
e			16·0	7·55	—	160	—	25·90	20·98	34·8	45·2	28·8	1·57
			13·0										
41a	0·1	6	13·4	3·77	—	106	152·5	88·0	85·25	258	268	170·5	1·57
			13·6										
b			14·4	4·97	—	150	—	125·0	112·4	268	278	167	1·66
			14·7										
c			15·2	4·26	—	90	—	94·5	107·9	266	276	133	1·69
			16·0										
11a	0·1	11	19·6	6·83	—	290	106·5	85·7	75·8	132	142	107	1·33
			16·1										
b			15·5	4·84	—	190	—	99·5	34·7	156	166	109	1·51
			16·8										
c			16·5	4·74	—	175	—	101·0	31·8	157	167	110	1·52
			15·1										
45a	0·01	6	16·0	—	0·26	255	1014	94·0	66·5	1947	—	1075	1·81
			15·2										
b			15·5	0·75	—	95	—	117·1	123·1	1793	—	1075	1·67
			15·8										
c			15·9	0·85	—	55	—	160·3	113·7	1806	—	1065	1·70

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	Elektrolyt. Konzentr.	Konz. der Gel. in %	t	H_2	J in Milli-Amp.	Vers.-Dauer in Min.	$\frac{1}{\varkappa}$ 18°	Verschieb. in cmm An.	Verschieb. in cmm Kath.	$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv}{F}$ korr.	$\frac{1}{\varkappa}$	$\frac{dv.\varkappa}{F}$
			14·5										
44a	0·001	6	14·8	—	0·175	132	3330	140·8	74·2	7490	—	3590	2·08
			16·0										
b			16·4	—	0·215	118	—	116·9	120·8	7520	—	3470	2·16
			15·5										
c			15·8	—	0·115	150	—	89·9	50·0	6530	—	3520	1·86
			15·9										
d			16·1	—	0·40	60	—	91·0	120·3	7680	—	3490	2·03

Tabelle 4.

Wasserüberführung in Kupfersulfatlösungen.

Versuch Nr.	Elektrolyt. Konzentr.	Konz. der Gel. in %	t	H_2	J in Milli-Amp:	Vers.-Dauer in Min.	$\frac{1}{\varkappa}$ 18°	Verschieb. in cmm An.	Verschieb. in cmm Kath.	$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv}{F}$ korr.	$\frac{1}{\varkappa}$	$\frac{dv.\varkappa}{F}$
			15·6										
28a	1	6·5	15·8	11·93	—	160	33·8	72·1	67·9	− 65·8	—	36·2	− 1·84
			16·7										
b			16·6	13·12	—	190	ber.	87·2	84·8	− 73·5	—	34·8	− 2·11
			17·3										
c			17·4	15·29	—	215	—	95·5	97·8	− 70·9	—	34·2	− 2·07
			16·5										
15a	0·5	10	16·6	2·67	—	115	60·6	36·5	37·1	− 154	—	62·6	− 2·46
			16·7										
b			16·7	3·17	—	145	ber.	44·5	47·7	− 163	—	62·4	− 2·62
			15·0										
c			—	2·95	—	140	—	42·2	45·1	− 166	—	64·5	− 2·58
			16·5										
16a	0·25	10	16·6	2·67	—	115	69·2	70·1	69·5	− 293	—	99·3	− 2·95
			16·7										
b			16·7	3·17	—	145	ber.	88·7	87·6	− 312	—	98·8	− 3·16
			15·0										
c			—	2·95	—	140	—	81·4	80·8	− 308	—	102·2	− 3·01
			15·8										
26a	0·1	6·5	15·8	1·66	—	45	328	111·7	126·8	− 805	—	347	− 2·32
			0·0										
b			0·0	1·15	—	45	—	78·1	103·2	− 884	—	597	− 1·48
			16·0										
c			16·0	1·62	—	40	—	103·8	115·1	− 758	—	345	− 2·20
			13·8										
d			13·9	1·04	—	80	—	71·5	122·8	− 1047	—	373	− 2·80

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	Elektrolyt. Konzentr.	Konz. der Gel. in %	t	H_2	J in Milli-Amp.	Vers.-Dauer in Min.	$\frac{1}{\varkappa}$ 18°	Verschieb. in cmm An.	Verschieb. in cmm Kath.	$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv}{F}$ korr.	$\frac{1}{\varkappa}$	$\frac{dv.\varkappa}{F}$
			17·1										
17a	0·1	10	17·2	2·39	—	40	179	104·0	103·2	−485	—	183	−2·65
			17·1										
b			16·8	2·80	—	65	ber.	132·2	126·6	−518	—	183	−2·83
			18·5										
c			17·5	2·22	—	95	—	85·2	120·8	−520	—	179	−2·90
			16·3										
d			—	1·83	—	145	—	96·2	92·0	−576	—	185	−3·12
			15·3										
37a	0·01	6	15·7	—	0·175	110	2310	9·07	0·00	−379	—	2465	−0·15
			16·1										
b			16·4	0·32	—	25	—	14·38	−1·5	−2490	—	2420	−1·03
			16·9										
c			16·9	—	0·26	210	—	26·7	84·9	−1640	—	2375	−0·69
			17·0										
18a	0·01	10	17·2	1·33	—	180	556	61·2	86·7	−623	—	568	−1·10
			17·5										
b			16·9	1·49	—	180	ber.	91·5	84·0	−660	—	566	−1·17
			15·3										
38a	0·001	6	15·7	—	0·175	110	5370	132	121	10550	—	5720	+1·84
			16·5										
b			16·8	—	0·24	90	—	146	122	10000	—	5670	+1·76
			15·8										
c			—	—	0·135	135	—	111	67·2	7870	—	5680	+1·39

Tabelle 5.

Wasserüberführung in verschiedenen Lösungen.

Versuch Nr.	Elektrolyt. Konzentr.	Konz. der Gel. in %	t	H_2	Vers.-Dauer in Min.	$\frac{1}{\varkappa}$ 18°	Verschieb. in cmm An.	Verschieb. in cmm Kath.	$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv}{F}$ korr.	$\frac{1}{\varkappa}$	$\frac{dv.\varkappa}{F}$
			16·8									
14a	*KBr*	11	17·2	16·58	125	20·2	83·3	79·5	55·0	60·6	20·6	2·94
			17·0									
b	0·5-n.		16·7	8·39	125	ber.	36·05	41·65	51·9	57·5	20·7	2·78
			16·2									
c			16·7	12·68	235	—	63·5	50·2	50·3	55·9	20·8	2·69
			17·8									
7a	*NaCl*	11	17·5	13·21	270	24·1	57·3	39·6	41·1	49·2	24·3	2·02
			17·2									
b	0·5-n.		17·3	4·78	115	ber.	20·1	13·8	39·7	48·8	24·5	1·99

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	Elektrolyt. Konzentr.	Konz. der Gel. in %	t	H_2	Vers.-Dauer in Min.	$\frac{1}{\varkappa}$ 18°	Verschieb. in cmm An.	Verschieb. in cmm Kath.	$\frac{dv}{F}$	$\frac{dv}{F}$ korr.	$\frac{1}{\varkappa}$	$\frac{dv.\varkappa}{F}$
			19·4									
c			19·9	9·68	240	—	38·1	34·4	41·9	50·0	23·3	2·14
			17·8									
d			17·7	10·08	350	—	43·1	31·0	41·2	49·3	24·2	2·04
			16·7									
e			21·2	14·13	265	—	15·4	89·1	41·4	49·5	23·0	2·15
			14·6									
46a	*NaBr*	6	14·9	2·41	40	24·70	11·88	16·49	65·9	75·9	26·5	2·86
			14·6									
b	0·5-n.		16·5	10·08	165	—	54·0	66·4	67·0	77·0	26·4	2·92
			16·2									
c			15·5	5·32	120	—	30·00	25·99	58·9	68·9	25·9	2·66
			15·6									
d			15·4	5·23	120	—	31·40	26·44	62·0	72·0	26·1	2·76
			14·9									
e			15·5	5·87	200	—	31·75	46·10	74·3	84·3	26·3	3·20
			16·0									
f			15·8	6·05	135	—	29·60	31·45	56·6	66·6	25·3	2·63
			15·4									
42a	$CaCl_2$	6	16·0	10·42	150	27·60	12·78	8·42	− 11·39	− 1·09	29·15	− 0·04
			16·6									
b	0·5-n.		17·2	18·67	270	—	18·89	11·11	− 9·01	+ 1·29	28·30	+ 0·04
			15·4									
43a	$BaCl_2$	6	16·0	10·42	150	26·95	16·62	21·40	− 20·42	− 14·32	28·2	− 0·51
			16·6									
b	0·5-n.		17·2	18·67	270	—	36·60	38·25	− 22·44	− 16·34	27·55	− 0·59
			15·5									
c			15·3	15·94	240	—	20·40	45·15	− 23·04	− 16·94	28·40	− 0·60
			14·6									
47a	*HCl*	9	14·9	2·41	40	36·5	31·25	41·10	− 168	− 168	38·5	− 4·36
			16·2									
b	0·1-n.		15·5	5·32	120	—	56·2	96·0	− 160	− 160	37·8	− 4·23
			15·6									
c			15·4	5·23	120	—	45·15	103·6	− 159	− 158	38·0	− 4·17
			14·9									
d			15·5	5·87	200	—	57·9	99·7	− 150	− 150	38·2	− 3·92
			16·0									
e			15·8	6·05	135	—	77·2	111·2	− 174	− 174	37·8	− 4·60

Die in den Kapillaren erfolgten Verschiebungen, die in cmm umgerechnet angegeben sind, wurden zu beiden Seiten der Gelatineschicht

in gleichem Sinne gezählt. Ihre Werte sind auf beiden Seiten nicht ganz gleich, wie es theoretisch der Fall sein sollte. Wie später gezeigt werden wird, findet auch noch eine mechanische Verschiebung der Flüssigkeit unter der Wirkung des Potentialgefälles statt; die dadurch bedingte Verschiebung sollte jedoch ebenfalls auf beiden Seiten die gleiche sein. Teilweise hat die Ungleichheit ihren Grund in der durch Temperaturänderung bewirkten Volumänderung der Gesamtflüssigkeit. Jedoch lässt sie sich nicht allein darauf zurückführen, da man aus ihr keinen konstanten Ausdehnungskoeffizienten berechnen kann, wie die Tabelle 7 zeigt.

Tabelle 6.

Wassertransport in unendlich verdünnten Lösungen.

Versuch Nr.	Konz. der Gel. in %	t	J in Milli-Amp-	Vers.-Dauer in Min.	$\frac{1}{\varkappa}$ 18°	Verschieb. in cmm An.	Kath.	$\frac{dv}{F}$	$\frac{1}{\varkappa}$	$\frac{dv.\varkappa}{F}$	Bemerkungen
		16·2									
4a	ca. 7	16·6	0·04	90	6130	22·20	16·92	8740	6330	1·38	Apparat *B*
		16·4									
b		16·7	0·045	120	—	39·8	38·0	11600	6330	1·83	
		17·7									
c		16·7	0·08	215	—	85·7	109·2	9120	6260	1·45	
		16·7									
5a	ca. 7	16·4	0·065	57	6130	24·4	23·8	10480	6330	1·65	*Cu*-Elektroden
		13·7									
b		13·9	0·05	180	—	71·3	54·8	11280	6670	1·69	
		17·1									
c		17·1	0·09	70	—	68·3	52·0	15370	6270	2·45	
		16·6									
6a	ca. 7	16·7	0·06	90	6130	38·1	37·6	11250	6330	1·78	*AgCl*-Lösung
		16·4									
b		16·5	0·06	120	—	58·9	50·5	12200	6330	1·93	
		16·5									
8a	ca. 7	16·6	0·04	120	6130	39·95	32·50	12150	6330	1·92	*AgCl*-Lösung
		16·8									
b		17·2	0·30	120	—	33·3	22·7	12500	6270	1·99	
		16·8									
c		16·8	0·065	120	—	66·8	35·9	10600	6260	1·69	
		16·4									
d		17·0	0·10	50	—	30·7	42·6	11750	6260	1·88	
		17·9									
9a	ca. 10	16·9	0·08	140	1300	20·42	7·21	1990	1315	1·51	
		16·9									

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	Konz. der Gel. in %	t	J in Milli-Amp.	Vers.-Dauer in Min.	$\frac{1}{\varkappa}$ 18°	Verschieb. in cmm An.	Verschieb. in cmm Kath.	$\frac{dv}{F}$	$\frac{1}{\varkappa}$	$\frac{dv.\varkappa}{F}$	Bemerkungen
b		16·9 17·3	0·16	180	—	31·15	34·40	1830	1328	1·38	
c		17·1	0·20	120	—	27·15	28·25	1860	1315	1·41	
10a	ca. 10	15·6 17·5	0·125	130	1300	17·60	27·15	2220	1340	1·66	
b		16·9 17·8	0·255	110	—	43·90	30·58	2140	1315	1·63	
c		16·7 17·3	0·34	120	—	91·5	107·2	3940	1328	2·97	
50a	6	14·1 14·3	0·26	65	5250	123·3	82·1	9780	5710	1·71	
b		14·7 15·1	0·16	88	—	79·6	93·2	9870	5590	1·76	
c		15·4 15·3	0·08	104	—	40·4	46·4	8400	5530	1·52	
d		14·5 14·5	0·13	133	—	108·8	81·3	8850	5650	1·57	

Tabelle 7.

Ausdehnung pro Grad Temperaturerhöhung berechnet aus der Differenz der Verschiebungen zu beiden Seiten des Gelees.

Versuch Nr.	Temperatur-zunahme in C.°	Differenz der Verschiebungen in cmm	Volumzunahme pro Grad in cmm
12a	3·6	38·27	10·6
b	0·0	1·2	—
13a	0·4	0·7	1·8
b	— 0·3	— 4·4	14·7
3a	1·6	16·84	10·5
b	— 1·1	— 25·47	23·2
c	0·3	2·55	8·5
d	— 0·3	— 2·95	9·8
e	0·0	— 4·92	—
41a	0·4	— 2·75	— 6·9
b	0·8	— 12·6	— 15·8
c	0·5	13·4	26·8

Im allgemeinen ist der Unterschied der Verschiebungen zu beiden Seiten der Gelatine nicht sehr gross, und selbst wo er sehr bedeutend ist, z. B. in den Versuchen 33d, 25b, 30b und c (Tabelle 2), zeigt der Mittelwert aus den Verschiebungen an Anode und Kathode keine auf-

fälligen Abweichungen. Unter $\frac{dv}{F}$ ist dieser Mittelwert in ccm dividiert durch die Anzahl Faraday, die die Lösung passiert hatten, dargestellt. Zieht man hiervon die durch die Vorgänge an den Elektroden bedingte Volumänderung $d\varphi$[1]) (ebenfalls bezogen auf ein Faraday) ab, so erhält man die unter $\frac{dv}{F}$ korr. angeführten Werte. Sie würden die Wasserüberführung durch die Ionen darstellen, wenn nicht noch ein auf anderer Ursache beruhender Transport des Wassers hinzukäme. Wie im folgenden Kapitel gezeigt werden wird, findet jedoch ein solcher statt. Es wird sich dort ergeben, dass zur Berechnung seiner Grösse der Ausdruck $\frac{dv \cdot \varkappa}{F}$ am geeignetsten ist. In der letzten Spalte ist deshalb dieser Ausdruck angegeben. Er ergibt sich durch Multiplikation des korrigierten Mittelwerts der pro Faraday erfolgten Wasserverschiebung mit dem jeweiligen Leitvermögen $\varkappa$.

Die Stromstärke ist auf die Grösse $\frac{dv}{F}$ ohne Einfluss in Übereinstimmung mit der Theorie. In der Tabelle 8 sind einige Beispiele dafür zusammengestellt. Um zu zeigen, dass diese Beziehung auch in weniger verdünnten Lösungen Geltung hat, wurde bei einigen solcher Lösungen, bei denen die durchgesandte Elektrizitätsmenge durch das Voltameter bestimmt war, aus dieser und der Versuchsdauer die Stromstärke berechnet. Nur in den Fällen, wo mit einer im Verhältnis zur Konzentration sehr geringen Stromstärke auch eine geringe Versuchsdauer verbunden war, wo also die insgesamt durchgesandte Elektrizitätsmenge sehr gering war, zeigt sich eine starke Abweichung, die ganz offenbar darin ihren Grund hat, dass die oben erwähnten Unregelmässigkeiten in der Verschiebung bei allzu kleiner Gesamtverschiebung der Flüssigkeit zu sehr ins Gewicht fallen. Aus diesem Grunde sind die Versuche 24a (Tabelle 2) und 37a (Tabelle 4) von der weitern Betrachtung auszuschliessen.

Sehr in die Augen fallend ist die Abhängigkeit von der Konzentration der Gelatine (siehe Tabelle 2), besonders in den Lösungen, deren Konzentration unterhalb 0·1 Äquivalent pro Liter liegt. Es ergibt sich daraus, dass man nur Gelatinelösungen annähernd gleicher Konzentration miteinander vergleichen darf. In Lösungen von über 0·1 Äquivalent Elektrolytgehalt wird man freilich schon eine Schwankung um

[1]) Vgl. S. 531.

einige Prozent im Gelatinegehalt unbeachtet lassen dürfen, da hier die Änderung sehr klein ist.

Tabelle 8.

Unabhängigkeit von $\frac{dv}{F}$ von der Stromstärke.

Versuch Nr.	Elektrolyt	Stromstärke in Milliamp.	$\frac{dv}{F}$
44a	*LiCl*	0·175	7490
b		0·215	7520
c		0·115	6530
d		0·40	7080
12a	*LiCl*	3·4	27·6
b		9·7	28·1
38a	$CuSO_4$	0·175	10550
b		0·24	10000
c		0·135	7870
7a	*NaCl*	7·0	49·2
b		6·0	48·8
c		5·8	50·0
d		4·1	49·3
e		7·6	49·5
8a	—	0·04	12150
b		0·30	12500
c		0·065	10600
d		0·10	11750

Um zu erfahren, ob kleinere Temperaturschwankungen bei den Versuchen von Einfluss sind, ob also der Wassertransport stark von der Temperatur abhänge, wurden zwei Bestimmungen bei 0° ausgeführt. Wie ein Blick auf die Tabelle 9 zeigt, findet unter diesen Umständen eine Erniedrigung des Wertes $\frac{dv \cdot \varkappa}{F}$ statt, jedoch, worauf es hier ja ankam, nicht in einem solchen Grade, dass sich durch Nichtberücksichtigung der bei den einzelnen Bestimmungen stattgehabten Tempe-

Tabelle 9.

Einfluss der Temperatur auf die Wasserüberführung.

Elekrolyt	*KCl*				$CuSO_4$			
Versuch Nr.	24b	c	d	e	26a	c	d	b
Mittl. Temp. in C.°	16·2	14·1	15·5	0·0	15·8	16·0	13·8	0·0
$\frac{dv}{F}$	153	157	177	160	— 805	— 758	— 1077	— 884
$\frac{dv \cdot \varkappa}{F}$	1·68	1·65	1·92	1·12	— 2·32	— 2·20	— 2·80	— 1·48

raturschwankungen ein wesentlicher Fehler ergeben würde. Es kann sogar durchgehend die Verschiedenheit der Temperaturen bei den einzelnen Bestimmungen übersehen werden, ohne dass ein die Versuchsfehlergrenze erreichender Fehler gemacht wird. Nur die beiden Bestimmungen bei 0° sind bei einer solchen Zusammenfassung auszuschalten.

Von der weitern Betrachtung auszuschliessen ist ausserdem noch der Versuch 18 (Tabelle 4) wegen der offensichtlichen Unrichtigkeit des durch Berechnung gefundenen Wertes für $\frac{1}{\varkappa}$, die durch Vergleich mit Versuch 37 hervortritt. Sie wird dadurch verursacht, dass in der gelatinierten Lösung, wie an der intensivern Färbung erkennbar ist, komplexe Ionen vorhanden sind, die natürlich eine andere Leitfähigkeit bedingen. In konzentrierten Lösungen ist deren Einfluss auf die Leitfähigkeit weniger stark, wie aus der wenigstens einigermassen befriedigenden Übereinstimmung der Versuche 17 und 26 hervorgeht. Es scheint daher gerechtfertigt, die Versuche 15, 16, 17 und 28, wenn auch als weniger genau, gelten zu lassen.

Die Unabhängigkeit der Grösse $\frac{dv \,.\, \varkappa}{F}$ von dem Typus des Apparates folgt aus dem Vergleich des Versuchs Nr. 4 (Tabelle 6) mit den Versuchen 5, 6, und 8. Der Apparat B ist der in Fig. 3 abgebildete. Er wurde ausser in Versuch 4 noch verwandt bei den Versuchen 26 und 28 (Tabelle 4) alle andern Bestimmungen wurden mit dem in Fig. 1 abgebildeten Apparat ausgeführt.

Die in der Tabelle 6 wiedergegebenen Werte wurden so gewonnen, dass in den Apparat eine möglichst sorgfältig gereinigte Gelatine gebracht und statt der Elektrolytlösung destilliertes Wasser zugegeben wurde. Nur bei den Versuchen 6 und 8 wurde das Wasser vorher mit $AgCl$ gesättigt, was auf die Versuchsresultate aber ohne Einfluss ist. Zur Stromzuführung wurden, wie sonst, die Silber-Chlorsilberelektroden verwandt, die aber hier besonders sorgfältig gereinigt waren. Bei Versuch 5 wurde zwischen Kupferelektroden elektrolysiert, so dass also Spuren Kupfersalz in der Lösung waren. Auch hier ist kein Einfluss auf die Werte erkennbar.

Der Einfluss der Elektroendosmose auf die Wasserüberführung.

1. Theorie der Elektroendosmose.

Bei der Berechnung der durch Elektrolyse erfolgenden Volumänderung an den Elektroden hatten wir die vorläufige Voraussetzung ge-

macht, dass die Mittelschicht der Lösung durch Verwandeln in ein Gel wirklich fixiert sei. Dies trifft jedoch nicht zu. Die Flüssigkeit wird vielmehr unter der Einwirkung des in ihr vorhandenen Potentialgefälles durch die gelatinierte Schicht hindurchgepresst. Man bezeichnet diese Erscheinung als Elektroendosmose.

Da man den Gels eine schaumartige oder nach neuern Auschauungen eine netzartige aus verästelten oder flockigen Teilen aufgebaute Struktur zuschreibt[1]), so war von vornherein eine Verschiebung der Flüssigkeit, die mit der durch die Wasserumhüllung der Ionen bedingten nichts zu tun hat, zu erwarten. Man hat nämlich gefunden, dass immer bei der Einwirkung eines elektrischen Feldes auf eine in Kapillaren befindliche Flüssigkeit eine Bewegung dieser Flüssigkeit stattfindet. Ihre Grösse lässt sich, wie Helmholtz gezeigt hat, theoretisch genau berechnen[2]). In den Fällen, wo eine Verschiebung der Flüssigkeit infolge ihres Transports durch die Ionen in Frage kommt, ist dieser Vorgang von dem durch rein mechanische Kräfte bedingten streng zu unterscheiden. Der Name „Elektroendosmose" werde in folgendem nur für die dem Gesetze von Helmholtz gehorchende Erscheinung angewandt. Die Grösse dieser Elektroendosmose ist am einfachsten auf die Einheit des Potentialgefälles zu beziehen. Es sei darum unter spezifischer Elektroendosmose eines bestimmten Systems diejenige Flüssigkeitsmenge, gemessen in ccm, verstanden, die bei der Einwirkung eines Potentialgefälles von einem Volt pro cm senkrecht zur Bewegungsrichtung pro Zeiteinheit durch ein gegebenes Kapillarensystem in der Richtung auf die Stelle niedrigern Potentials hindurchgepresst wird.

Herrscht auf der Strecke l in einer gegebenen Röhre die Potentialdifferenz E, und wird in der Zeit t die Flüssigkeitsmenge M in der Richtung des Stromes verschoben, so ist die spezifische Elektroendosmose (O_s) gegeben durch:

$$O_s = c \cdot \frac{M \cdot l}{E \cdot t}.$$

Für die spätere Rechnung erweist es sich als vorteilhaft, die Zeit zu eliminieren. Bezeichnet Q die durchgesandte Elektrizitätsmenge in Coulomb und W den Widerstand in Ohm, so gilt:

$$E \cdot t = I \cdot W \cdot t = Q \cdot W, \quad O_s = c \frac{M \cdot l}{Q \cdot W},$$

[1]) Vgl. The Svedberg, Ber. d. d. Chem. Ges. 47, 12 (1914).

[2]) Ausführlicheres siehe Winkelmann, Handbuch der Physik, II. Auflage Bd. 4, (1905).

oder, wenn man für $\frac{l}{W}$ die Leitfähigkeit $\varkappa$ eingeführt,

$$O_s = c.\frac{M.\varkappa}{Q}.$$

Die Konstante c der obigen Gleichung hängt ab von der Natur des Kapillarensystems und derjenigen der Flüssigkeit. Der Einfluss der Natur des Kapillarensystems auf die Elektroendosmose ist in den Fällen, wo es sich um poröse Zwischenwände handelt, nicht weiter auflösbar, weshalb es gerechtfertigt erscheint, ihn bei der Definition der spezifischen Elektroendosmose mit dem für jede Flüssigkeit spezifischen Reibungskoeffizienten und dem von der Wechselwirkung zwischen Wand und Flüssigkeit abhängenden Koeffizienten der Ladung der Flüssigkeit gegen die Wand, bzw. die der Wand zunächst anliegenden Teile in eine Konstante zusammenzufassen.

Für die durch Wechselwirkung zwischen Wand und Flüssigkeit entstehenden Spannungsdifferenz der das Innere der Kapillaren erfüllenden Flüssigkeitsteilchen gegen die der Wand anliegenden besteht nach A. Coehn die Regelmässigkeit[1]), dass Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante sich positiv laden bei der Berührung mit Stoffen niederer Dielektrizitätskonstante.

Für die vorliegende Untersuchung ist nur die Abhängigkeit der spezifischen Elektroendosmose von der Art und Konzentration der Elektrolyte von Interesse. Nun ist die Dielektrizitätskonstante einer nicht zu konzentrierten Salzlösung von der des Wassers nicht wesentlich verschieden. Dann sollte also, wenn auch hier die Coehnsche Regel Gültigkeit hat, eine starke Abhängigkeit der spezifischen Elektroendosmose von der Konzentration und Art eines Elektrolyten nicht vorhanden sein. Nun hat aber Freund, der sehr sorgfältige Messungen der durch die Wandung eines Tonzylinders vorsichgehenden Elektroendosmose angestellt hat, eine solche Abhängigkeit in einigen Fällen feststellen zu können geglaubt[2]). Vom Standpunkt der Hydrattherie muss man sich jedoch fragen, ob nicht diese Erscheinung ganz oder teilweise auf dem Transport des Wassers durch die Ionen beruhen wird. Besonders drängt zu dieser Frage eine Mitteilung Freunds, dass bei einer bestimmten Tonzelle eine sehr verdünnte Kupfernitratlösung entgegengesetzt zur Richtung des Stromes gewandert sei, sonst aber immer in der Richtung des Stromes[3]).

[1]) Wied. Ann. 64, 217 (1898); siehe auch Zeitschr. f. Elektrochemie 16, 586 (1910).

[2]) Wied. Ann. 7, 44 (1879).

[3]) Loc. cit. S. 53.

Unter diesem Gesichtspunkte wird man auch die Resultate Perrins[1]) betrachten müssen. Perrin wurde zu seinen Untersuchungen, die den Einfluss von Elektrolyten auf die Elektroendosmose behandeln und ihn in der Folge zur Aufstellung einer Theorie der Adsorption und Fällung der Kolloide durch Elektrolytzusatz führten, veranlasst durch den Wunsch, zum Zwecke des Studiums der Hydratation (durch Überführungsversuche) eine den Mittelpunkt der Flüssigkeit fixierende Zwischenschicht anzubringen, die aber keine Elektroendosmose zeigen sollte. Es gelang ihm dies natürlich nicht, da die durch den Transport des Hydratwassers veranlasste Verschiebung der Flüssigkeit eine Elektroendosmose hätte vortäuschen müssen, selbst wenn sie nicht vorhanden gewesen wäre. Das ist aber jedenfalls gewiss, dass, da er mit Zwischenwänden operierte, die an und für sich eine ziemlich geringe Wasserüberführung in Erscheinung treten lassen, seine Resultate, wenn man die Existenz von merklich hydratisierten, bzw. wasserumhüllten Ionen annimmt, von der durch diese verursachten Wasserüberführung wesentlich beeinflusst sein können.

Im einzelnen fand Perrin folgende Haupttatsachen:

1. Die auf ein bestimmtes Potentialgefälle bezogene Elektroendosmose wird schon durch Zusatz sehr geringer Mengen Base oder Säure stark beeinflusst; bei weiterem Zusatz dieser Stoffe zeigt sich eine weniger starke, aber noch sehr deutliche Beeinflussung.

2. Salze, die nur in einwertige Ionen zerfallen, wirken kaum merklich ein.

3. Binäre Salze mehrwertiger Ionen beeinflussen den Wassertransport wenig.

4. Salze, die aus ein- und mehrwertigen Ionen zusammengesetzt sind, üben einen etwas stärkern Einfluss auf die Elektroendosmose aus, so dass z. B. negativ geladene mehrwertige Ionen eine der Stromrichtung entgegengesetzte Verschiebung der Flüssigkeit vermindern. Säuren mit mehrern Wasserstoffatomen und Basen mehrwertiger Metalle wirken viel weniger stark als einwertige Säuren und Basen.

Perrin formulierte seine Beobachtungen nicht in dieser Weise, sondern er kommt bei der Frage nach der Erklärung der von ihm beobachteten Tatsachen zu der Annahme, dass durch Gegenwart von Wasserstoffionen der Wand eine positive, durch Gegenwart von Hydroxylionen eine negative Ladung erteilt, bzw. die schon vorhandene Ladung je nach dem Sinne verstärkt oder geschwächt oder auch ganz

[1]) Compt. rend. **136**, 1388 u. 1441 (1903); ebenda **137**, 513 (1903). Ausführlichere Darstellung: Journ. Chim. Phys. **2**, 601 (1904).

umgekehrt werde, während andere einwertige Ionen nicht nennenswert auf sie einwirken sollen. Mehrwertige Ionen dagegen sollen die Ladung der Wand beeinflussen können, aber so, dass z. B. SO_4-Ionen zwar die positive Ladung der Wand erheblich abschwächen, nicht aber notwendig eine (durch Hydroxylionen verursachte) negative Ladung verstärken.

Die von Perrin gegebene Deutung muss jedenfalls in diesem Umfange als sehr hypothetisch betrachtet werden. Man kann qualitativ die von ihm beobachteten Erscheinungen einfacher durch die Annahme erklären, dass bei seinen Versuchen auch ein Transport des Wassers durch die Ionen stattgefunden hat, dass also hier garnicht eine reine Elektroendosmose (im oben definierten Sinne) vorliegt. Es würde dann keine Veränderung der Ladung durch die Ionen angenommen werden müssen, und die von ihm gefundenen Tatsachen würden zu der Annahme führen:

1. dass die Wasserstoff- und Hydroxylionen sehr viel weniger wasserumhüllt sind als alle andern Ionen, und dass die Wasserumhüllung dieser letztern sehr stark mit der Verdünnung zunimmt;

2. dass die einwertigen Ionen um so schwächer mit Wasser umhüllt sind, je grösser ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist;

3. dass das gleiche für mehrwertige Ionen gilt;

4. dass mehrwertige Ionen pro Äquivalent weniger Wasser angelagert enthalten als einwertige.

Diese Annahmen ergeben sich schon an und für sich (z. B. durch Vergleich der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen) als höchst wahrscheinlich zu Recht bestehend. Weiter soll jedoch auf die Bestimmungen Perrins nicht eingegangen werden, da sich mangels der Daten über die jeweils hindurchgesandte Elektrizitätsmenge der Wassertransport, der durch die Ionen veranlasst sein kann, nicht ermitteln und daher die Grösse seines Einflusses auf die Versuche nicht genauer abschätzen lässt.

Als Zwischenschicht wandte Perrin gepresste Pulver verschiedener Substanzen an. Auch an gelatinierten Lösungen machte er schon Beobachtungen und fand, dass diese sich ganz wie andere Zwischenschichten kapillarer Natur verhalten. Eine Verschiebung der Flüssigkeit durch gelatinierte Schichten war schon früher von Abegg[1]) bei Gelegenheit der ersten Versuche Steeles[2]) über die absolute Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, bei denen die Gelatinierung eines Teils des

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 737 (1902).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 689 (1902).

Elektrolyten zur Fixierung von dessen Mittelpunkt dienen sollte, festgestellt worden. Denison[1]) mass später auch ihren Betrag, um ihn als Korrektionsglied bei der Bestimmung der absoluten Ionenwanderungsgeschwindigkeiten verwenden zu können. Hier war ihre Messung nur Nebenzweck, und so gestatten die Resultate Denisons noch weniger als die von Perrin bestimmte Schlüsse, in wieweit die beobachtete Wasserverschiebung durch die Wanderung der wasserumhüllten Ionen bewirkt sein kann. Es ist jedoch interessant, dass schon Denison aus seinen Versuchen den Eindruck gewann, als ob sie die Resultate zweier häufig in einem einander entgegengesetzten Sinne wirkenden Einflüsse sei.

Neuerdings haben F. O. Wakelin Baratt und A. B. Harris[2]) Versuche über den Zusammenhang zwischen Elektroendosmose und Konzentration der Elektrolyte angestellt. Sie wandten Diaphragmen aus Gelatine, Agar-Agar und Pergament an. Bei Verwendung von Gelatinediaphragmen nahm die Elektroendosmose, bezogen auf ein Potentialgefälle von einem Volt pro Zentimeter innerhalb des Diaphragmas, mit steigender Elektrolytenkonzentration zu, wenigstens in dem untersuchten Konzentrationsintervall (0·001 — 0·020 molar). Bei Verwendung von Agar-Agar und Pergament zeigte sich in einigen Fällen das Auftreten eines Maximums der spezifischen Elektroendosmose. Zur Stützung der im folgenden gegebenen Darlegungen sollen aber die Versuche dieser Autoren nicht verwandt werden, da sich auch aus ihnen einwandfreie Schlüsse nicht ziehen lassen. Die Verwendung von Elektrodenflüssigkeiten, die von der das Diaphragma durchsetzenden verschieden sind, bringt vom Standpunkt des Hydratproblems aus Komplikationen in die Resultate. Ferner macht der Umstand, dass es sich hauptsächlich um weniger einfache Salze oder um Säuren und Basen handelt, die Ergebnisse für die Deutung des Einflusses der Konzentration unbrauchbar.

G. v. Elissafoff, ein Schüler H. Freundlichs, studierte die Abhängigkeit der Elektroendosmose von der Konzentration eines Elektrolyten unter Benutzung von Glaskapillaren[3]), die an und für sich ein wesentlich besser definiertes Medium bilden als gepresste Pulver, gelatinierte Lösungen oder tierische Membranen. Jedoch lassen sich seine Ergebnisse nicht auf die Einheit des Potentialgefälles beziehen und sind daher ebenfalls für unsern Zweck nicht verwendbar.

Das Problem, wie die Elektroendosmose von der Natur der Sub-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 575 (1903).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 221 (1912).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 385 (1912).

stanzen abhängt, und besonders das uns hier interessierende, wie sie durch Zusatz von Elektrolyten zu wässerigen Lösungen beeinflusst wird, kann also noch nicht als gelöst gelten. Es muss die Möglichkeit zugegeben werden, dass sich über die Erscheinung der Elektroendosmose in dem S. 552 definierten Sinne noch die der Wasserüberführung durch wasserumhüllte Ionen überlagert. Diese letztere wird dann einen Einfluss auf die Versuchsresultate ausüben, wenn die Elektroendosmose selbst verhältnismässig gering, d. h. von derselben Grössenordnung als die Wasserüberführung durch die Ionen ist.

Die Entscheidung, ob in einem bestimmten Falle Elektroendosmose oder durch Ionen bewirkte Wasserüberführung vorliegt, bzw. wie gross der Anteil der beiden Ursachen für die Verschiebung des Wassers ist, wird dadurch erschwert, dass beide von den Versuchsbedingungen in ähnlicher Weise abhängig sind. Beide sind bei gegebener Flüssigkeit proportional der Stromstärke, unabhängig von der Länge und dem Querschnitt der Zwischenschicht, unabhängig von der Entfernung der Elektroden usw. Die Abhängkeit von der Konzentration des Elektrolyten ist auch bei beiden unbekannt. Jedoch lässt sich hier eine Aussage machen. Die Abhängigkeit der spezifischen Elektroendosmose von der Konzentration wird, wenn nicht eine Veränderung der Ladung der Wand durch adsorbierte Ionen erfolgt, wie es Perrin annimmt, nur gering sein, wenigstens in verdünnten Lösungen, da in ihnen der physikalische Charakter des Lösungsmittels noch nicht stark von dem des reinen Wassers abweicht. Wenn jedoch eine Abhängigkeit vorhanden ist, so kann diese bei einfachen Elektrolyten nur eine eindeutige Funktion der Konzentration des gelösten Salzes sein. Es darf also, wenn man sich die Konzentration als Abszisse, die Elektroendosmose als Ordinate aufgetragen denkt, die Kurve für die Abhängigkeit der letztern von der Konzentration keine Maxima und Minima aufweisen. Diese letztere Behauptung behält ihre Gültigkeit auch für den Fall, dass die von Perrin aufgestellte Hypothese der Ladung der Wand durch Ionenadsorption den Tatsachen entspricht

2. Die Beziehung der Elektroendosmose zu den Versuchsresultaten.

In äusserst verdünnten Lösungen ist die pro Faraday durch die Gelatine hindurch erfolgte Wasserverschiebung $\frac{dv}{F}$ so gross, dass sie unmöglich allein auf dem Transport des Wassers durch die Ionen beruhen kann. Dies zeigen die in der Tabelle 6 wiedergegebenen Versuche. Aus ihnen muss sogar gefolgert werden, dass für die Grösse des

Wassertransports in sehr stark verdünnten Lösungen die Wasserüberführung durch die Ionen praktisch belanglos ist, da man sonst ganz unmöglich grosse Wasserhüllen annehmen müsste. In Übereinstimmung mit dieser Folgerung steht die experimentell gefundene Unabhängigkeit des Wassertransports vom Zusatz von Spuren verschiedener Elektrolyte (vergl. Vers. 4, 5, 6 und 8). In unendlich verdünnten Lösungen würde also der Wert $\frac{dv.\varkappa}{Q}$ die spezifische Elektroendosmose darstellen. Aus praktischen Gründen wurde nicht der auf ein Coulomb, sondern der auf ein Faraday bezogene Wert $\frac{dv.\varkappa}{F}$ berechnet. Er beträgt das 96540-fache der spezifischen Elektroendosmose. Wie Talle 6 zeigt, besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen den Abweichungen der einzelnen Bestimmungen, wenn man einmal die zu demselben Versuch gehörigen miteinander vergleicht oder aber solche aus verschiedenen Versuchen. Es ist daher gestattet, sämtliche Resultate dieser Tabelle in einen Mittelwert zusammenzufassen. Es ergibt sich so die mit einem Faraday multiplizierte spezifische Elektroendosmose von unendlich verdünnten Lösungen bei Verwendung eines 6- bis 10%igen Gels als Zwischenwand zu 1·76 mit einem mittlern Fehler von 0·085.

Um zu entscheiden, ob auch in weniger verdünnten Lösungen der Wassertransport ausschliesslich durch Elektroendosmose bedingt ist, hat man nach dem im vorangehenden Kapitel Dargelegten die Abhängigkeit des Ausdrucks $\frac{dv.\varkappa}{F}$ von der Konzentration der Salzlösungen zu untersuchen. Dies wurde bei drei Elektrolyten (Kaliumchlorid, Lithiumchlorid und Kupfersulfat) ausgeführt. Die Mittelwerte für $\frac{dv.\varkappa}{F}$ bei den verschiedenen Konzentrationen, wie sie sich aus den in den Tabellen 2—4 niedergelegten Einzelbestimmungen ergeben, sind in der folgenden Tabelle (10) zusammengestellt. Beim Kaliumchlorid und Lithiumchlorid wurde in einigen Fällen, wo die Anzahl der Bestimmungen zahlreich genug war, der durchschnittliche Fehler nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. In der Tabelle sind diese durchschnittlichen Fehler angegeben. Die wahrscheinlichen Fehler sind also noch kleiner.

Aus den Werten für $\frac{dv.\varkappa}{F}$ ergibt sich als unzweifelhaft, dass die Änderung des Wassertransportes mit der Konzentration bei allen drei Elektrolyten der für eine ausschliess-

Tabelle 10.

Abhängigkeit des Wertes $\frac{dv.\varkappa}{F}$ von der Elektrolytenkonzentration.

Lösung	Versuchs-Nr.	Anzahl der Einzelbestimmungen	$\frac{dv.\varkappa}{F}$ (Mittel)
1-norm. *KCl*	36, 27 u. 35	9	$2{\cdot}72 \pm 0{\cdot}22$
0·5-norm. *KCl*	19 u. 21	4	2·34
0·25 „ „	20	2	1·74
0·1 „ „	32 u. 24	6	$1{\cdot}77 \pm 0{\cdot}06$
0·01 „ „	33 u. 25	6	$2{\cdot}25 \pm 0\,09$
0·001 „ „	39, 40, 49 u. 23	14	$2{\cdot}16 \pm 0{\cdot}15$
0·5-norm. *LiCl*	12 u. 13	4	1·765
0·1 „ „	41 u. 11	6	$1{\cdot}55 \pm 0{\cdot}05$
0·01 „ „	45	3	1·73
0·001 „ „	44	4	2·03
1-norm. $CuSO_4$	28	3	− 2·01
0·5-norm. $CuSO_4$	15	3	− 2·55
0·25 „ „	16	3	− 3·04
0·1 „ „	26 u. 17	7	− 2·81
0·01 „ „	37	2	− 0·86
0·001 „ „	38	3	+ 1·66

liche spezifische Elektroendosmose aufgestellten Forderung eindeutiger Abhängigkeit von der Konzentration nicht genügt. Bei allen drei Elektrolyten finden wir eine ausserhalb der Versuchsfehler liegende Abweichung von dieser Forderung. Der Ausdruck $\frac{dv.\varkappa}{F}$ zeigt in seiner Abhängigkeit von der Konzentration bei allen dreien ein deutliches Minimum. Dies erläutert Figur 4, in der $\frac{dv.\varkappa}{F}$ als Ordinate und der Logarithmus der Verdünnung als Abszisse eingetragen ist. Da die spezifische Elektroendosmose in unendlich verdünnter Lösung 1·76 wird, haben die für Kaliumchlorid und Lithiumchlorid geltenden Kurven auch jenseits des untersuchten Gebietes noch ein Maximum.

Wenn auch die für Kupfersulfat geltenden Zahlen einzeln genommen wegen der bei ihnen z. T. angewandten Berechnung der Leitfähigkeit von geringerer Genauigkeit sind als die der beiden andern Salze, so liegt doch der dadurch gegebenenfalls verursachte Fehler immer nach derselben Richtung. Der Verlauf der Kurve wird dadurch also nicht geändert. Bemerkenswert ist beim Kupfersulfat der starke Wassertransport gegen die Stromrichtung, der sich erst in ganz verdünnten Lösungen umkehrt, während bei den mit Tonzellen angestellten Versuchen

Kupfersulfatlösungen immer in der Richtung des positiven Stromes wandern. Es sei aber gleich vorweggenommen, dass diese Erscheinung für die Frage nach dem Grad der Wasserumhüllung des Kupferions vorläufig noch nicht herangezogen werden kann, da in der gelatinierten Kupfersalzlösung komplexe Ionen eine Rollen spielen, wie aus der intensiven Färbung der verdünnten Lösungen hervorgeht.

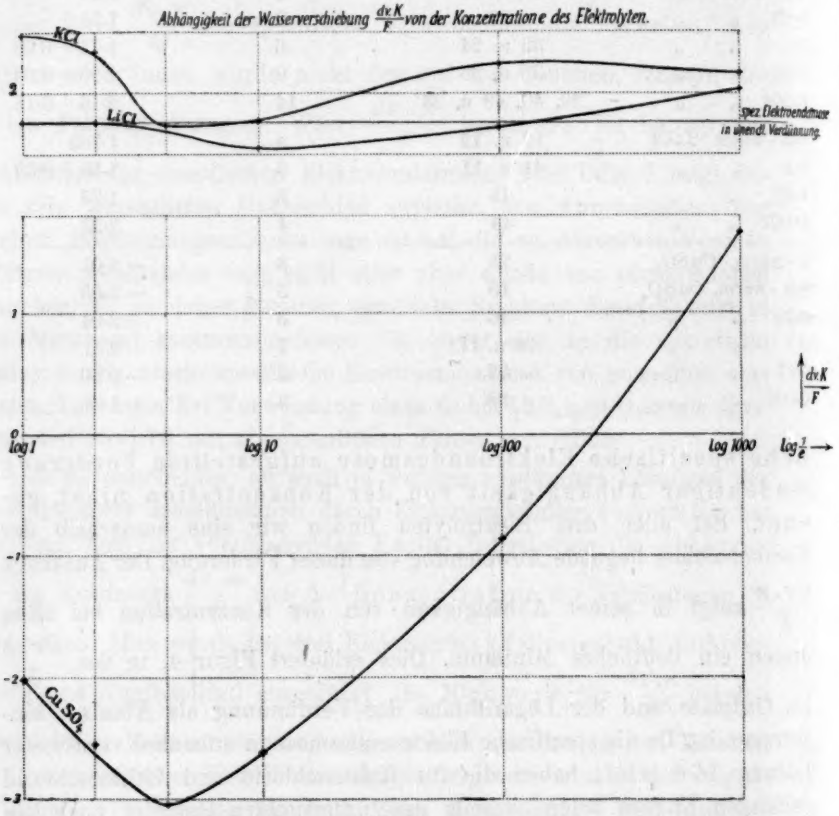


Fig. 4.

Die gezeigte Abweichung von der für die Elektroendosmose aufgestellten Forderung, die, wie nochmals bemerkt sei, selbst bei Gültigkeit der Perrinschen Hypothese (ohne weitere Hilfsannahmen) ihre Bedeutung behält, ist auf keine andere Weise einfach zu erklären, als durch die Anschauung, dass von den Ionen bei ihrer Bewegung im elektrischen Felde Wasser mitgeführt wird, und zwar von den einzelnen Ionen in verschiedener Menge. Diese Wasserüberführung durch die Ionen lagert sich über die Elektroendosmose über. Sie ist keine einfache

Funktion der Konzentration des Wassers allein und kann daher Maxima und Minima in ihrem Verlaufe aufweisen.

Es ergibt sich aus dieser Überlegung ein neuer Stützpunkt für die Annahme der Ionenhydratation, der sich durch genauere Verfolgung der quantitativen Beziehungen in dem hier angegebenen Sinne wahrscheinlich zu einem direkten Beweise derselben wird ausbauen lassen.

Die Wasserüberführung in Lösungen von Alkali- und Erdalkalichloriden und -bromiden.

Um aus den Beträgen der Wasserverschiebung, wie sie die beschriebene Methode liefert, die eigentliche Wasserüberführung zu bestimmen, muss man den durch Elektroendosmose bewirkten Transport des Wassers in Abzug bringen. Wir machen zu diesem Zweck die Annahme, dass die Änderung der spezifischen Elektroendosmose mit der Konzentration nicht gross ist. Nach dem oben Dargelegten kann dies mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit als richtig angesehen werden. Dann können wir aber diese Änderung im Verhältnis zu den sonstigen Versuchsfehlern ganz vernachlässigen und die spezifische Elektroendosmose einfach gleich der in unendlicher Verdünnung setzen, deren Betrag wir experimentell bestimmt haben.

Die in folgender Tabelle (11) mitgeteilten Zahlen wurden in der Weise erhalten, dass von den in Tabelle 10 angegebenen Mittelwerten des Ausdrucks $\frac{dv.\varkappa}{F}$ jeweils die auf ein Faraday bezogene spezifische Elektroendosmose $\left(\frac{dv.\varkappa}{F} \text{ in unendlicher Verdünnung} = 1{\cdot}76 \pm 0{\cdot}085\right)$ subtrahiert und der Rest durch die mittlere Leitfähigkeit und durch das Molvolumen des Wassers dividiert wurde. Das genauere aber viel unständlichere Verfahren, dass von jedem einzelnen $\frac{dv.\varkappa}{F}$ die auf ein F bezogene spezifische Elektroendosmose subtrahiert und der Rest mit dem zugehörigen Widerstand multipliziert würde, war wegen der geringfügigen Schwankungen des Widerstandes im Verhältnis zur Fehlergrenze nicht vorteilhaft. Die mitgeteilten durchschnittlichen Fehler sind ebenfalls unter Vernachlässigung dieser kleinen Abweichung berechnet worden. Für Kupfersulfatlösungen wurden die Werte unter Ausserachtlassung der Volumkorrektion für die Elektrodenvorgänge berechnet, da keine Angaben für deren scheinbares Volumen gefunden wurden, und eine Berechnung desselben sich nicht lohnte, weil wegen der offenbaren

Tatsache einer Komplexsalzbildung zwischen den Kupfer- und Gelatinemolekülen die Werte vorläufig doch kein weiteres Interesse haben.

Tabelle 11.

Wasserüberführung in verschiedenen Konzentrationen.

Elektrolyt	1	0·5	0·25	1	0·01	0·001	= Normalität der Lösung
KCl	0·57 ± 0·18	0·63	— 0·05	0·05 ± 0·76	20 ± 7	76 ± 44	Wasserüberführung.
LiCl		0·01		— 1·2 ± 1·0	— 1·8	54	
$CuSO_4$	— 7·3	— 15·2	— 2·7	— 65	— 350	— 32	

Wie man durch Vergleich mit Tabelle 10 erkennt, hängt die Genauigkeit der Zahlen sehr stark von ihrer Grösse im Verhältnis zur Grösse der Elektroendosmose ab. Mit Zunahme der Konzentration nimmt trotz der sich damit stark vermindernden Elektroendosmose die Genauigkeit nicht immer zu, nämlich dann nicht, wenn gleichzeitig die Wasserüberführung selbst geringer wird. Im allgemeinen scheinen in einer Konzentration von ca. 0·5-norm. die Verhältnisse am günstigsten zu sein. In dieser Konzentration wurde daher auch noch für einige andere Elektrolyte die Wasserüberführung bestimmt. Die Werte sind in folgender Tabelle (12) angegeben.

Tabelle 12.

Wasserüberführung verschiedener 0·5-norm. Lösungen.

Lösung	Nr. der Versuche	Anzahl der Einzelbestimmungen	$\frac{dv \cdot x}{F}$ Mittel	Wasserüberführung
0·5-norm. *NaCl*	7	5	2·07 ± 0·03	0·85 ± 0·4
0·5 „ *NaBr*	46	6	2·84	1·6
0·5 „ *KBr*	14	3	2·80	1·2
0·5 „ $CaCl_2$	42	2	0·00	— 2·8
0·5 „ $BaCl_2$	43	3	0·57	— 3·5
0·1 „ *HCl*	47	5	— 4·26	— 13

Vergleicht man die von mir in 0·5- bis 1-norm. Lösungen erhaltenen Werte mit denen, die Washburn in 1- bis 1·5-norm. Lösungen bestimmt hat (siehe Tabelle 13), so findet man beim Kaliumchlorid und Natriumchlorid eine innerhalb der Fehlergrenzen liegende

Tabelle 13.

	KCl	*NaCl*	*LiCl*
Wasserüberführung nach *Washburn*	0·60 ± 0·08	0·76 ± 0·08	1·5 ± 0·1
„ „ *Remy*	0·57 ± 0·18	0·85 ± 0·3	0·01

Übereinstimmung. Der Wert für Lithiumchlorid dagegen weicht stark von dem von Washburn gefundenen ab. Man hat jedoch zu berücksichtigen, dass die von mir gefundenen Daten zunächst nur für Lösungen mit gelatinierter Zwischenschicht gelten. Wird die Überführungszahl eines Elektrolyten durch die Gelatinierung stark beeinflusst, so wird auch die durch ein Gel hindurch erfolgende Wasserüberführung bei diesem Elektrolyten stark von der in gewöhnlicher wässeriger Lösung abweichen. Diese Verhältnisse liegen beim Lithiumchlorid vor. Es

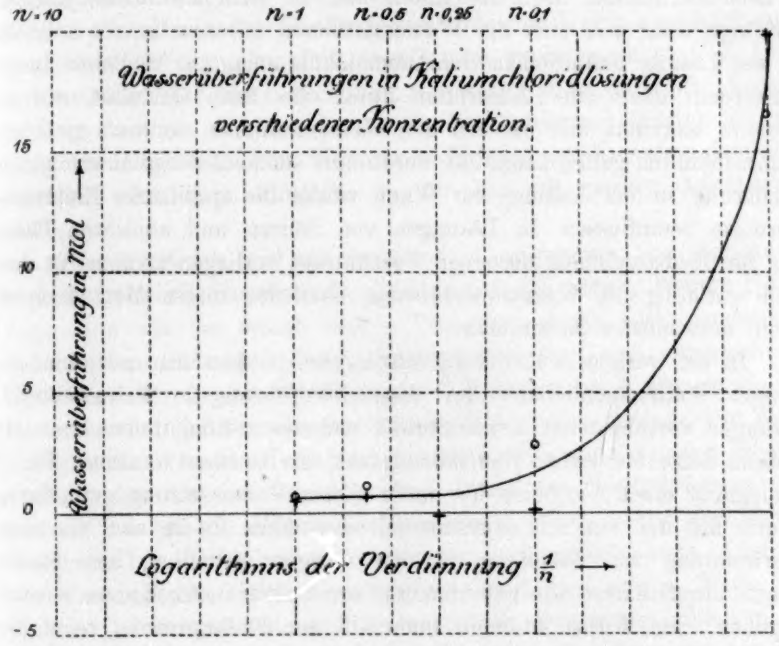


Fig. 5.

ist dabei bemerkenswert, dass die Wasserüberführung der teilweise gelatinierten Lithiumchloridlösung auf eine Verlangsamung der Wanderungsgeschwindigkeit des Lithiumions durch Gelatinierung hinweist, während für gewöhnlich durch Zusatz von Kolloiden, auch von Gelatine, das Anion im Vergleich zum Kation verlangsamt wird[1]). Eine solche Verlangsamung des Lithiums (und gleichfalls des Strontiums) in einem festen Gel hat auch schon Denison festgestellt[2]). Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man annimmt, dass dies dadurch verursacht

[1]) Vergl. z. B. Paul Richter, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 439 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 592 (1903).

wird, dass das betreffende Kation mit den Gelatinemolekülen zu komplexen Verbindungen zusammentritt.

Die Bestimmungen an Salzsäure, die gleichfalls in die Tabelle 12 aufgenommen worden sind, wurden in 0·1-norm. Lösung ausgeführt, da bei grösserer Konzentration der Säure die gelatinierte Lösung nicht mehr erstarrt[1]). Schon dies zeigt eine Einwirkung der Wasserstoffionen auf die Gelatinemoleküle an. Daraus erklärt sich auch wohl die im Verhältnis zu der geringen Beweglichkeit des Chlorions überaus grosse Wasserüberführung nach der Anode hin. Es wird dies darauf zurückzuführen sein, dass sich die Wasserstoffionen teilweise an die kolloidal in der Lösung befindlichen Gelatinemoleküle anlagern. Vielleicht findet ausserdem noch eine Adsorption durch das feste Gel statt, wie es Perrin annimmt, und was bei den Wasserstoffionen nicht als ganz unwahrscheinlich gelten kann. Die durch eine solche Adsorption erfolgende Änderung in der Ladung der Wand würde die spezifische Elektroendosmose beeinflussen. In Lösungen von Säuren und auch von Basen (da für Hydroxylionen dieselben Verhältnisse vorliegen können) ist deshalb vorläufig die Wasserüberführung nach der obigen Methode noch nicht einwandsfrei bestimmbar.

In der vorigen Abhandlung wurde gezeigt, dass man mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Wasserüberführung in Kaliumchloridlösungen verschiedener Konzentration berechnen kann, indem man bei diesem Salze die wahre Überführungszahl als konstant annimmt. Fig. 5 ermöglicht einen Vergleich der unter dieser Voraussetzung gefundenen Werte mit den von mir experimentell ermittelten. In ihr sind die unter Verwendung von Gleichung (1) der vorigen Mitteilung berechneten Werte durch Kreise, die experimentell ermittelten durch Kreuze wiedergegeben. Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen recht gut überein. Bei ihrer Beurteilung berücksichtige man, dass die oben betreffend der Konstanz der wahren Überführungszahl gemachte Annahme um so genauer zutrifft, je verdünnter die Lösung ist, dass andererseits die Fehlergrenze der experimentellen Methode in der Konzentration 0·01-norm. schon sehr gross ist. Es werden also die wahren Werte in der konzentrierten Lösung näher den durch die Versuche erhaltenen Zahlen liegen, in verdünntern Lösungen näher den berechneten Werten. Ihnen dürfte also annähernd die eingezeichnete Kurve entsprechen. Merkwürdigerweise zeigt sich übereinstimmend eine ziemlich starke Zunahme der Wasserüberführung mit der Verdünnung.

[1]) Dies beobachtete auch schon Steele, Zeitschr. f. physik. Chemie 44, 713 (1902).

Die wahren Überführungszahlen.

Zur Berechnung der Wasserhüllen der Ionen aus der Wasserüberführung ist die Kenntnis der wahren Überführungzahlen (Ü. Z.) erforderlich. Diese erhält man aus den experimentellen Ü. Z. durch Subtraktion der Wasserüberführungswerte. In der ersten Veröffentlichung über diesen Gegenstand wurde dafür die Beziehung angegeben:

$$w_c = n_c - c\,\mathfrak{W}_c,$$

worin w_c die wahre, n_c die experimentelle Ü. Z. und $\mathfrak{W}_c$ die Wasserüberführung bei der Konzentration c bedeutet. Nach dieser Formel sind die in der Tabelle 14 verzeichneten Werte berechnet unter Benutzung der dort gleichfalls angeführten experimentellen Ü. Z. Diese sind natürlich für die Berechnung nur verwendbar unter der Voraussetzung, dass sie von den in mässig konzentrierter Gelatine gültigen nicht erheblich abweichen. Wenn keine Neigung zur Komplexsalzbildung vorliegt, wird diese Annahme in der Tat mit grosser Annäherung richtig sein.

Zum Vergleich sind die wahren Ü. Z. angegeben, die Denison[1]) nach der Grenzflächenmethode erhalten hat. Bei diesen Werten Denisons sind die bei seinen ersten Versuchen durch Elektroendosmose verursachten Störungen durch Messung derselben und entsprechende Korrektion der Zahlen eliminiert, so dass also diese Werte als die bisher wahrscheinlichsten für die wahren Ü. Z. gelten können. Die Werte die späterhin von Denison und Steele[2]) mit einem Apparat erhalten wurden, der die Gelatinierung eines Teiles der Elektrolyten zur Fixierung von dessen Mittelpunkt vermeidet, geben nicht die wahren Ü. Z., wie ich in der ersten Abhandlung nachgewiesen habe. Auch ein von Denison in Gelatine gefundener Wert und einige Werte, die Masson[3]) bestimmt hat, sind in der Tabelle eingetragen. Die von mir erhaltenen Zahlen stimmen bei den Chloriden und Bromiden von Kalium und Natrium recht gut mit den von Denison gefundenen überein. Ihre Abweichung liegt in der Richtung der von Masson ermittelten Werte, was daher rühren mag, dass die letztern für stärker gelatinehaltige Lösungen gelten. Bei den Chloriden des Calciums und Baryums liegen die von mir gefundenen Werte nicht in der Richtung der Ü. Z. in unendlicher Verdünnung, wie bei den erstgenannten Sal-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 575 (1903).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 110 (1906).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 501 (1899).

Tabelle 14.

Wahre Überführungszahlen.

Elektrolyt und Konzentration	Exp. Ü. Z.	Wahre Überführungszahlen				
		Denison		*Remy*	*Masson*	Aus den Beweglichkeiten
		in Wasser	in Gelatine	ber.	in Gelatine	
1-norm. *KCl*	0·514	—	—	0·507	0·490	
0·5-norm. *KCl*	0·513	0·510	—	0·507	0·495	
0·1 „ „	0·508	—	—	0·508	—	
0·01 „ „	0·506	—	—	0·502	—	
$\frac{1}{\infty}$ „	—	—	—	—	—	0·503
0·5-norm. *NaCl*	0·626	0·618	—	0·618	0·598	
$\frac{1}{\infty}$ „	—	—	—	—	—	0·602
0·5-norm *LiCl*	0·73	0·718	0·738	0·73	0·687	
0·1 „ „	0·69	—	—	0·69	—	
0·01 „ „	0·63	—	—	0·63	—	
$\frac{1}{\infty}$ „	—	—	—	—	—	0·66
0·5-norm. $CaCl_2$	0·675	0·666	—	0·701	—	
$\frac{1}{\infty}$ „	—	—	—	—	—	0·562
0·5-norm. $BaCl_2$	0·615	—	—	0·647	—	
$\frac{1}{\infty}$ „	—	—	—	—	—	0·544
0·5-norm. *KBr*	0·513	0·505	—	0·502	—	
$\frac{1}{\infty}$ „	—	—	—	—	—	0·509
0·5-norm. *NaBr*	0·625	0·619	—	0·611	—	
$\frac{1}{\infty}$ „	—	—	—	—	—	0·606

zen, sondern sie weichen nach der entgegengesetzten Seite von der Hittorfschen Ü. Z. ab. Dies dürfte dem Einfluss der Gelatine zuzuschreiben sein, die wahrscheinlich infolge Bildung komplexer Ionen die Beweglichkeit der Calcium- und Baryumionen hemmt. Das gleiche gilt für die Lithiumionen, weshalb in der gelatinierten Lithiumchloridlösung keine nennenswerte Wasserüberführung statthat, so dass hier die wahre Ü. Z. mit der experimentellen übereinstimmt. Der von Denison in noch stärker gelatinehaltiger (12%-iger) Lösung bestimmte Wert weicht, wie hiernach zu erwarten ist, nach oben von der Hittorfschen Ü. Z. ab. Denison hat auch für gelatinierte Strontiumchloridlösungen die wahre Ü. Z. bestimmt. Die weicht nach derselben Seite und in ungefähr gleichem Betrage von der in wässeriger Lösung ab wie die von mir für die beiden andern Erdalkalichloride gegebenen Zahlen.

Die Wasserhüllen der Ionen.

Unter Benutzung der wahren Ü. Z. würde man nach der Formel

$$(1-w)\mathfrak{H}_c^K - w\,\mathfrak{H}_c^A = \mathfrak{W}_c$$

die Wasserhüllen der Ionen berechnen können, wenn die Wasserhülle eines Ions in der betreffenden Konzentration bekannt wäre. Es liegt nahe, zu diesem Zwecke die Annahme zu machen, dass die Wasserstoffionen wasserfrei sind. Dann würde sich aus der Wasserüberführung der Salzsäure ohne weiteres die Wasserhülle des Chlorions und von dieser ausgehend unter Benutzung der für die andern Salze gültigen Wasserüberführungswerte die Wasserhüllen sämtlicher Ionen berechnen lassen. Gerade der von mir für Salzsäure erhaltene Wasserüberführungswert kann aber noch durchaus nicht als einwandfrei angesprochen werden. Wie schon erwähnt wurde, ist eine Einwirkung der Wasserstoffionen auf die Gelatine, also auch umgekehrt, zweifellos vorhanden. In der Tat ergibt sich auch aus der für Salzsäure gefundenen Wasserüberführung für das Chlorion in 0·1-norm. Lösung eine Wasserhülle (ca. 60 Mole Wasser), die zum wenigsten sehr unwahrscheinlich ist. In 0·5-norm. Lösung war, wie schon erwähnt, die Bestimmung der Wasserüberführung in Salzsäurelösung wegen der Zerstörung des Gels durch dieselbe überhaupt nicht möglich.

Da für die andern Ionen (mit Ausnahme der Hydroxylionen, die gleichfalls auf Gelatine einwirken) keine Werte der Wasserhüllen in der fraglichen Konzentration bekannt sind, muss man sich mit einer relativen Berechnung der Wasserhüllen begnügen. In der folgenden Tabelle (15) ist diese für Ionen ausgeführt, indem dem Chlorion eine Wasserlagerung zwischen 6 und 10 Molen zugeschrieben wurde[1]). Zum Vergleich sind die von Washburn mitgeteilten Zahlen angegeben, soweit solche vorliegen. Sie gelten für 1·0 — 1·5-norm. Lösungen also für eine Konzentration, die nicht wesentlich von der von mir untersuchten (= 0·5 Äquivalent pro Liter) abweicht.

Die von mir gefundenen Werte stimmen mit denen von Washburn überein und das trotz der Verschiedenheit der Methoden und trotz der völligen Andersartigkeit der Einflüsse, die als eine Wasserüberführung vortäuschend in Frage kommen könnten. Darin darf wohl

[1]) Bei Annahme einer Wasseranlagerung von weniger als 6 Molen an das Chlorion würden sich für die Wasserhüllen des Baryums negative, also unmögliche Werte ergeben. Mehr als 10 Mole Wasser sind in dieser Konzentration beim Chlorion unwahrscheinlich, da es in unendlich verdünnten Lösungen nur von 16 Molen Wasser umhüllt ist (vgl. die vorige Abhandlung).

Tabelle 15.

Mole Wasser verbunden mit einem Mol eines Ions in einer Konzentration zwischen 0·5 und 1·5 Äquivalent pro Liter.

R = Werte von Remy. W = Werte von Washburn.

Cl'	Br'	$K^{\cdot}$		$Na^{\cdot}$		$Li^{\cdot}$		$Ba^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$
	R	R	W	R	W	R	W	R	R
6	5·0	7·4	7·4	11·9	11·6	16 3	18·5	2·3	9·4
7	6·0	8·5	8·4	13·5	13·2	18·9	20·8	5·7	14·0
8	7·0	9·5	9·5	15·2	14·9	21·7	23·1	9·5	18·7
9	8·0	10·5	10·5	16·8	16·6	24·3	25·3	13·0	23·4
10	9·2	11·6	11·5	18·4	18·0	27·1	27·6	17·0	28·1

ein neuer Beweis erblickt werden für das tatsächliche Vorhandensein einer elektrolytischen Wasserüberführung und damit für die reale Existenz von Wasserhüllen, welche die Ionen in wässeriger Lösung umschliessen.

Zusammenfassung.

Da die Ionen in wässeriger Lösung hydratisiert sind, so muss beim Durchleiten eines elektrischen Stromes je nach der stärkern Hydratation von Anion oder Kation ein Transport des Wassers nach der Anode oder Kathode erfolgen. Die Bestimmung der Grösse dieser elektrolytischen Wasserüberführung ist für das Hydratproblem von grosser Wichtigkeit. Da aber völlig hypothesenfreie Werte dafür noch nicht erhalten worden sind, so wurde eine neue Methode zur Bestimmung der Wasserüberführung ausgearbeitet. Diese beruht darauf, dass der Mittelpunkt des Elektrolyten fixiert, und die beim Stromdurchgang an den Elektroden auftretenden Volumänderungen gemessen werden.

Als wichtigstes Korrektionsglied bei dieser Methode kommt der durch Elektroendosmose bewirkte Wassertransport in Betracht. Die von mir für den Wassertransport gefundenen Werte können nicht durch Annahme einer reinen Elektroendosmose befriedigend erklärt werden, lassen sich jedoch ohne Schwierigkeit deuten, wenn man eine Überlagerung der Wasserüberführung durch die wasserumhüllten Ionen über die Elektroendosmose annimmt.

Unter der (vorläufig noch nicht streng zu beweisenden, aber mit grosser Wahrscheinlichkeit geltenden) Annahme, dass die spezifische Elektroendosmose von der Konzentration der Salzlösungen nahezu unabhängig ist, wurde aus den gefundenen Werten die Wasserüberführung einiger Salze in verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Die Resultate

stimmen mit denen von Washburn, der bisher die besten Werte für die Wasserüberführung erhalten hat, ausser beim Lithiumchlorid recht gut überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Wasserüberführung in 0·5 — 1·5-norm. Lösung	*KCl*	*NaCl*	*LiCl*
nach *Washburn*	0·60 ± 0·08	0·76 ± 0·08	1·5 ± 0·1
„ *Remy*	0·57 ± 0·18	0·85 ± 0·3	0·01

Die Abweichungen bei Lithiumchlorid rühren daher, dass Lithium mit Gelatine komplexe Verbindungen bildet.

Aus den von mir gefundenen Wasserüberführungswerten wurden für die betreffenden Salze die wahren Ü. Z. unter der Annahme berechnet, dass die experimentelle Ü. Z. in Gelatine nicht sehr stark von den für gewöhnliche wässerige Lösungen gültigen abweichen. Unter Benutzung der wahren Ü. Z. wurden dann die Wasserhüllen einiger Ionen in 0·5-norm. Lösung berechnet, indem eine Wasserhülle von 6—10 Molen für das Chlorion zugrunde gelegt wurde. Mit den Daten, die Washburn für eine benachbarte Konzentration aus den von ihm bestimmten Wasserüberführungswerten und wahren Ü. Z. berechnet hat, stimmen die von mir gefundenen Werte vorzüglich überein. Hierdurch ist ein neuer Beweis für die reale Existenz der Ionenwasserhüllen erbracht.

Herrn Prof. Dr. E. H. Riesenfeld schulde ich vielen Dank für die Anregung zu der vorstehenden Arbeit und sein Interesse an ihrem Fortgang.

Freiburg i. Br., Chemisches Institut, Naturw.-mathem. Abteilung.
Dezember 1914.

Über die Rotationsdispersion homologer Reihen.

Von

Aug. Hagenbach.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 1. 15.)

Unter den vielen physikalischen Grössen, die zur Beurteilung der chemischen Konstitution dienen, beginnt für optisch aktive Körper die Rotationsdispersion in neuerer Zeit auch mehr herangezogen zu werden. Dies kann in zwei Richtungen geschehen. Man kann das anomale Verhalten studieren, d. h. die Körper heraussuchen, bei denen die Rotationsdispersion nicht regelmässig von Rot noch Violett zunimmt, sondern irgendwo ein Maximum aufweist, oder wobei die Dispersionskurve doch wenigstens einen Wendepunkt besitzt. Die Ursache der Anomlie ist nach Cotton[1]) in vielen Fällen eine Färbung also ein Absorptionsstreifen, der aber nicht notwendigerweise im sichtbaren Teile zu liegen braucht. So gut wie die Lage der Absorptionsstreifen von der chemischen Konstitution einer chemischen Verbindung abhängt, muss dann auch die Anomalie der Rotationsdispersion damit zusammenhängen.

Es mögen aber auch andere Gründe für das Auftreten und nach Tschugaeff[2]) auch optische Superposition von Anomalien möglich sein, so z. B. der Einfluss des Lösungsmittels, doch fehlen für die richtige Beurteilung dieser Dinge die optischen Absorptionsuntersuchungen im Ultraviolett noch zu sehr, um volle Aufklärung zu verschaffen. Die Anomalien, die auftreten, wenn zwei aktive Stoffe mit verschiedenem Drehungssinn und verschieden starker Aktivität gemischt sind, dürfen wohl kaum als Anomalien im gewönlichen Sinne aufgefasst werden, sie sind doch nur scheinbare und lassen natürlich kein Urteil über einen Stoff, sondern nur über das Gemisch zu. Wertvoll kann aber das Auffinden einer solchen Anomalie trotzdem sein, weil die Komplexität einer vorliegenden Substanz dadurch eventuell gezeigt werden kann.

Neben dem anomalen Verlauf der Rotationsdispersion lässt sich aber

[1]) Ann. Chim. Phys. [7] **8**, 345 (1896)

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 507 (1913). Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2243 (1909).

auch das Verhalten des normal dispergierenden Stoffes in Beziehung mit der chemischen Konstitution bringen. Dies Verfahren scheint mir besonders aussichtsreich bei chemisch verwandten Stoffen, bei homologen Reihen. H. Rupe[1]) hat in den letzten Jahren mit seinen Schülern mehrere Abhandlungen über den Einfluss der Konstitution auf das Drehvermögen optisch aktiver Substanzen veröffentlicht; dabei sind für mehrere homologe Reihen die Drehungen gemessen worden. Drei Zahlenreihen, sowie deren praktische Darstellung (Drehung als Funktion der Wellenlänge) sind mir von H. Rupe vorgelegt worden, und ich habe den Verlauf etwas genauer studiert.

Ferner liegt besonders von Walden[2]) eine grössere Zahl von Messungen an homologen Reihen vor, welche normale Rotationsdispersion aufweisen. Es handelt sich um die Derivate des *l*-Amylalkohols, der *l*-Mandelsäure und um die *l*-Äpfelsäureester. Die Drehungen dieser Körper sind im allgemeinen kleiner, wie die mir vorgelegten, aber das allgemeine Verhalten ist genau dasselbe, und die folgenden Auslassungen können darauf übertragen werden. Die überaus umfangreichen Untersuchungen von Grossmann und Landau[3]) über den Einfluss des Lösungsmittels auf das Drehvermögen kommen zunächst hier nicht in Betracht, da dabei gerade auf Anomalien Wert gelegt wird.

Zum Vergleich der Rotationsdispersion der Glieder einer homologen Reihe hat man die sogenannten Dispersionskoeffizienten gebildet. Darunter versteht man den Quotienten der spezifischen Drehungen für zwei Farben. Wie wir gleich sehen werden, ist es gleichgültig, zwischen welchen Wellenlängen man den Koeffizienten angibt, im allgemeinen hat man als Nenner die Drehung für eine rote Linie gewählt; andere haben α_D (Drehung für die *D*-Linie) genommen. Wir wollen ganz allgemein:

$$\frac{\alpha_{\lambda_2}}{\alpha_{\lambda_1}}$$

als Dispersionskoeffizienten bezeichnen.

Walden, Wassmer, Guye[4]), Tschugaeff[5]) und andere beobachten, dass in gewissen chemischen Gruppen die Koeffizienten für die verschiedenen Glieder konstant sind, dass also z. B. $\frac{\alpha_F}{\alpha_c}$, wo der In-

[1]) Lieb. Ann. **327**, 157 (1903); **373**, 121 (1910); **395**, 87 (1912); **395**, 136 (1912); **398**, 372 (1913); **402**, 149 (1913).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 1 (1906); Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 345 (1905).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 129 (1911).

[4]) Journ. Chim. Phys. **1**, 257 (1903).

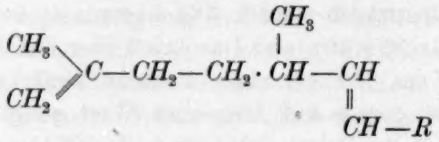
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 469 (1911); Bull. Soc. Chim. France [4] **11**, 718 (1912); [4] **13**, 796. Transactions of the Faraday Society X, 1914).

dex die Fraunhofersche Linie darstellt, denselben Wert liefert. Dieses Gesetz gilt nur für normal dispergierende Medien.

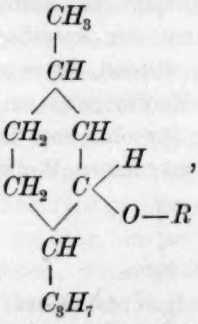
Damit vergleicht man die verschiedenen Körper in ihrer Rotationsdispersion in bezug auf das, was sie gemeinsam haben. Mir will aber scheinen, dass, wenn man den Einfluss der chemischen Konstitution auf das Drehvermögen ergründen will, man im Gegenteil feststellen muss, inwiefern die Dispersionskurven voneinander abweichen.

Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich nun die Resultate, welche mir Herr Rupe zur Verfügung gestellt hat, geprüft, worüber ich kurz berichten will.

Die drei Beobachtungsreihen beziehen sich auf die Derivate des Methylenkampfers $C_8H_{14}\begin{cases} C=CH-R \\ | \\ CO \end{cases}$ (wobei R ein aliphatisches oder ein aryl-Radikal ist) (noch unveröffentlichte Arbeit von Rupe und Iselin), des Citronellals, Derivate vom Typus:



[Rupe und Jaeger, Lieb. Ann. **402**, 149 (1913)] und des Menthols.

Ester des Menthols:  , wo R das Radikal einer aliphatischen oder aromatischen, gesättigten oder ungesättigten Säure sein kann. Diese Dispersionsmessungen wurden bisher noch nicht veröffentlicht.

Alle Beobachtungen sind bei 20° mit einem Halbschattenapparat von Schmidt & Hänsch mit dreiteiligem Lippichschen Prisma ausgeführt. Die Ablesung erfolgte auf 0·01° und wurde immer mehrere Male wiederholt. Die Beleuchtung geschah mit einem Nernstbrenner, von dem mit einem Monochromator von Schmidt & Hänsch folgende vier Stellen aus dem kontinuierlichen Spektrum herausgeblendet wurden,

die wir mit λ_C, λ_D, λ_E und λ_F bezeichnen wollen. Die auf dem Monochromator abgelesenen Wellenlängen sind:

$$\lambda_C = 656{\cdot}3, \quad \lambda_D = 589{\cdot}3, \quad \lambda_E = 546{\cdot}3, \quad \lambda_F = 481{\cdot}1.$$

λ_C, λ_D und λ_F entsprechen den gleichbenannten Fraunhoferschen Linien, λ_E hingegen stimmt ungefähr mit der Quecksilberlinie 546·1 überein, aber auch nicht genau. Nötig für die Berechnungen ist nur, dass wir diese Wellenlängen kennen. Ich habe der Einfachheit halber die Bezeichnung λ_E benutzt.

Zunächst lasse ich das Zahlenmaterial folgen:

Die angegebenen Werte bedeuten spezifische Drehungen, also $[\alpha] = \frac{\alpha}{l.d}$, wo l die Länge der Schicht und d die Dichte bedeuten. Für den Fall, dass es sich um eine Lösung handelt, gilt $[\alpha] = \frac{\alpha.100}{c.l.d}$, wo c die Konzentration des aktiven Stoffs, d. h. Gramme auf 100 g Lösung bedeutet, $d = d\frac{20}{4}$.

Tabelle 1.

A. Derivate des Methylenkampfers.

	$[\alpha_c]$	$[\alpha_D]$	$[\alpha_E]$	$[\alpha_F]$	$[\alpha_F]-[\alpha_c]$	
1. Phenyl-	322·48	426·55	530·40	741·87	419·39	in Benzol 10%
2. Phenäthyl-	89·32	117·70	145·52	206·69	117·37	„ „ „
3. Benzyl-	87·78	115·72	143·39	203·38	115.60	„ „ „
4. Phenylpropyl-	82·01	108·03	133·26	188·59	106·58	„ „ „
5. Methyl-	136·37	178·58	219·31	308·49	172·12	„ „ „
6. Äthyl-	119·07	157·44	195·25	276·96	157·89	„ „ „
7. Propyl-	112·57	149·32	185·40	264·75	152·18	„ „ „
8. Isobutyl-	109·55	145·04	179·05	254·14	144·59	„ „ „

B. Derivate des Citronellal.

1. Methyl-	8·12	10·37	12·29	16·17	8·05
2. Propyl-	5·22	6·68	7·98	10·55	5·33
3. Phenäthyl-	4·54	5·76	6·86	8·90	4·36

C. Derivate des Menthols.

1. Menthol	37·01	46·58	54·78	70·84	33·83	in Benzol 10%
2. Hydrozimtsaures Menthyl	46·52	58·52	69·24	89·46	42·94	„ „ „
3. Isopropylsaures-	51·88	65·18	76·95	99·09	47·21	
4. *n*-Buttersaures	55·39	69·66	82·13	106·16	50·77	
5. Phenylessigsaures-	55·33	69·93	82·94	108·06	52·73	
6. Crotonsaures-	67·61	85·35	100·92	130·77	63·16	
7. Benzoesaures-	72·41	91·10	107·76	139·30	66·89	in Benzol 10%

Das Lösungsmittel Benzol ist gegenüber den Derivaten des Methylenkampfers und den drei Stoffen Menthol, hydrozimtsaures Menthyl und benzoesaures Menthyl indifferent, d. h. die optische Drehung kann durch das Lösungsmittel Benzol zwar erniedrigt werden, wie z. B. bei den Derivaten des Methylenkampfers, die Form der Dispersionskurve bleibt aber dieselbe wie ohne Lösungsmittel. In den Fällen, wo nichts angegeben ist, sind keine Lösungen, sondern die Substanzen als Flüssigkeiten verwendet worden.

In der letzten Rubrik findet man die Differenz von $(\alpha_F - \alpha_c)$ (Gesamtdispersionen), Zahlen, auf die wir später zurückgreifen müssen.

Bildet man aus den spezifischen Drehungen für die F-Linie und für die C-Linie die Dispersionskoeffizienten $\frac{\alpha_F}{\alpha_c}$, so zeigen sie für jede Gruppe einen konstanten Wert, was übrigens eine allgemeine Regel für die normal drehenden Körper einer homologen Reihe ist. Bezeichnen wir die α für das zweite Glied mit α', für das dritte mit α'' usw., so können wir schreiben:

$$\frac{\alpha_F}{\alpha_c} = \frac{\alpha_F'}{\alpha_c'} = \frac{\alpha_F''}{\alpha_c''} \ldots .$$

Ich habe nun die Koeffizienten für die andern Drehungen ebenfalls gebildet und zu gleicher Zeit untersucht, ob diese Regel für irgendein Gebiet des Spektrums mehr Berechtigung hat wie für ein anderes. Dies ist am einfachsten aus der Untersuchung der Abweichungen gegen einen Mittelwert zu ersehen. Ich bildete den mittlern Fehler und rechnete ihn in Prozente um, und zwar für alle sechs Quotienten, die man aus den vier gemessenen α-Werten rechnen kann. Es würden natürlich drei genügen, man könnte die andern drei durch Multiplikation je zweier erhalten, aber der Übersicht wegen will ich alle Koeffizienten mit den Fehlern angeben.

In der Tabelle 2 findet man erstens die Quotienten, daneben als δ_I usw. die Abweichungen gegen die Mittelwerte M_1 usw. und in E_I den mittlern prozentuellen Fehler, berechnet aus: $\frac{E' \cdot 100}{M_I} = E_I$, wo E' der mittlere Fehler ist, also:

$$E' = \sqrt{\frac{\Sigma \delta^2}{n(n-1)}}$$

(n = Zahl der Beobachtungen, bzw. der Glieder einer Reihe).

Tabelle 2.

Derivate des Methylenkampfers.

	I $\frac{\alpha_F}{\alpha_e}$	II $\frac{\alpha_F}{\alpha_D}$	III $\frac{\alpha_F}{\alpha_E}$	IV $\frac{\alpha_E}{\alpha_e}$	V $\frac{\alpha_E}{\alpha_D}$	VI $\frac{\alpha_D}{\alpha_e}$	δ_I	δ_{II}	δ_{III}	δ_{IV}	δ_V	δ_{VI}
1. Phenyl	2·293	1·739	1·399	1·645	1·234	1·318	0·017	0·012	0·016	0·012	0·006	0·001
2. Phenäthyl	2·314	1·756	1·420	1·629	1·236	1·318	0·004	0·005	0·005	0·014	0·001	0·001
3. Benzyl	2·317	1·757	1·418	1·633	1·239	1·318	0·007	0·006	0·003	0·000	0·002	0·001
4. Phenylpropyl	2·299	1·745	1·415	1·625	1·234	1·317	0·011	0·006	0·000	0·008	0·003	0·002
5. Methyl	2·261	1·727	1·406	1·608	1·228	1·310	0·048	0·024	0·009	0·025	0·009	0·009
6. Äthyl	2·326	1·759	1·418	1·640	1·240	1·322	0·014	0·008	0·003	0·007	0·003	0·003
7. Propyl	2·351	1·773	1·427	1·647	1·241	1·326	0·041	0·022	0·012	0·014	0·004	0·007
8. Isobutyl	2·320	1·752	1·414	1·640	1·239	1·324	0·010	0·001	0·001	0·007	0·002	0·005
Mittelwerte M =	2·310	1·751	1·415	1·633	1·237	1·319						

$M_I = 2{\cdot}310 \pm 0{\cdot}00915$ (mittlerer Fehler E') $\quad E_I = 0{\cdot}39\,\%$
$M_{II} = 1{\cdot}751 \pm 0{\cdot}0048 \quad E_{II} = 0{\cdot}28$ „
$M_{III} = 1{\cdot}415 \pm 0{\cdot}00306 \quad E_{III} = 0{\cdot}22$ „
$M_{IV} = 1{\cdot}633 \pm 0{\cdot}00452 \quad E_{IV} = 0{\cdot}28$ „
$M_V = 1{\cdot}237 \pm 0{\cdot}00169 \quad E_V = 0{\cdot}14$ „
$M_{VI} = 1{\cdot}319 \pm 0{\cdot}00178 \quad E_{VI} = 0{\cdot}13$ „

Ester des Menthols.

	I $\frac{\alpha_E}{\alpha_e}$	II $\frac{\alpha_E}{\alpha_D}$	III $\frac{\alpha_F}{\alpha_E}$	IV $\frac{\alpha_E}{\alpha_e}$	V $\frac{\alpha_E}{\alpha_D}$	VI $\frac{\alpha_D}{\alpha_e}$	δ_I	δ_{II}	δ_{III}	δ_{IV}	δ_V	δ_{VI}
1. Menthol	1·914	1·521	1·293	1·480	1·176	1·258	0·006	0·008	0·001	0·008	0·005	0·001
2. Hydrozimtsäurementhyl	1·923	1·531	1·292	1·488	1·183	1·258	0·003	0·002	0·001	0·000	0·002	0·001
3. Isopropylsäurementhyl	1·910	1·520	1·288	1·488	1·180	1·256	0·010	0·009	0·006	0·005	0·001	0·003
4. norm. buttersaures Menthyl	1·916	1·524	1·292	1·482	1·179	1·257	0·004	0·005	0·002	0·006	0·002	0·002
5. Phenylessigsaures Menthyl	1·918	1·546	1·302	1·499	1·186	1·264	0·002	0·017	0·008	0·011	0·005	0·005
6. Crotonsaures Menthyl	1·934	1·532	1·296	1·493	1·182	1·262	0·014	0·003	0·002	0·005	0·001	0·003
7. Benzoesaures Menthyl	1·924	1·529	1·293	1·488	1·183	1·258	0·004	0·000	0·001	0·000	0·001	0·001
Mittelwert	1·920	1·529	1·294	1·488	1·181	1·259						

$M_I = 1{\cdot}920 \pm 0{\cdot}0030 \quad E_I = 0{\cdot}16\,\%$
$M_{II} = 1{\cdot}529 \pm 0{\cdot}0036 \quad E_{II} = 0{\cdot}24$ „
$M_{III} = 1{\cdot}294 \pm 0{\cdot}0016 \quad E_{III} = 0{\cdot}12$ „
$M_{IV} = 1{\cdot}488 \pm 0{\cdot}0025 \quad E_{IV} = 0{\cdot}17$ „
$M_V = 1{\cdot}181 \pm 0{\cdot}0012 \quad E_V = 0{\cdot}10$ „
$M_{VI} = 1{\cdot}259 \pm 0{\cdot}0011 \quad E_{VI} = 0{\cdot}083$ „

Citronellalderivate.

	I $\frac{\alpha_F}{\alpha_c}$	II $\frac{\alpha_F}{\alpha_D}$	III $\frac{\alpha_F}{\alpha_E}$	IV $\frac{\alpha_E}{\alpha_c}$	V $\frac{\alpha_E}{\alpha_D}$	VI $\frac{\alpha_D}{\alpha_c}$	δ_I	δ_{II}	δ_{III}	δ_{IV}	δ_V	δ_{VI}
1. Methyl	1·991	1·559	1·315	1·513	1·185	1·277	0·000	0·002	0·002	0·002	0·003	0·003
2. Propyl	2·021	1·579	1·322	1·526	1·193	1·277	0·030	0·018	0·009	0·011	0·005	0·003
3. Phenäthyl	1·960	1·545	1·301	1·507	1·187	1·268	0·031	0·016	0·008	0·008	0·001	0·006
Mittelwert	1·991	1·561	1·313	1·515	1·188	1·276						

$$M_I = 1{\cdot}991 \pm 0{\cdot}0176 \qquad E_I = 0{\cdot}88\,\%$$
$$M_{II} = 1{\cdot}561 \pm 0{\cdot}0098 \qquad E_{II} = 0{\cdot}59\ \text{„}$$
$$M_{III} = 1{\cdot}313 \pm 0{\cdot}0050 \qquad E_{III} = 0{\cdot}39\ \text{„}$$
$$M_{IV} = 1{\cdot}515 \pm 0{\cdot}0056 \qquad E_{IV} = 0{\cdot}37\ \text{„}$$
$$M_V = 1{\cdot}188 \pm 0{\cdot}0024 \qquad E_V = 0{\cdot}20\ \text{„}$$
$$M_{VI} = 1{\cdot}274 \pm 0{\cdot}0030 \qquad E_{VI} = 0{\cdot}23\ \text{„}$$

Man ersieht aus den Tabellen, dass der prozentuelle Fehler überall in derselben Grössenordnung liegt. Es berechtigt, dies zu schreiben:

und:
$$\left.\begin{aligned} &\frac{\alpha_F}{\alpha_c} = \frac{\alpha_F'}{\alpha_c'} = \frac{\alpha_F''}{\alpha_c''} \text{ usw.} \\ &\frac{\alpha_E}{\alpha_c} = \frac{\alpha_E'}{\alpha_c'} = \frac{\alpha_E''}{\alpha_c''} \text{ usw.} \\ &\frac{\alpha_D}{\alpha_c} = \frac{\alpha_D'}{\alpha_c'} = \frac{\alpha_D''}{\alpha_c''} \text{ usw.} \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Diese Gleichungen können wir aber auch anders schreiben, nämlich:

und ferner:
$$\left.\begin{aligned} &\frac{\alpha_c'}{\alpha_c} = \frac{\alpha_F'}{\alpha_F} = \frac{\alpha_E'}{\alpha_E} \cdots = \frac{\alpha_\lambda'}{\alpha_\lambda} = C', \\ &\frac{\alpha_c''}{\alpha_c} = \frac{\alpha_F''}{\alpha_F} = \cdots\cdots = \frac{\alpha_\lambda''}{\alpha_\lambda} = C'', \\ &\cdots\cdots = \frac{\alpha_\lambda'''}{\alpha_\lambda} = C'''. \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Diese Grössen C', C'' usw. wollen wir als „spezifische Faktoren" bezeichnen. Sie sind nämlich die Grössen, welche die Dispersionskurven einer homologen Reihe miteinander verbindet. Sie sind nichts anderes wie die Quotienten zweier beliebiger α für eine und dieselbe Wellenlänge.

Bis jetzt hat man immer nur die Dispersionskoeffizienten, also

zwei α-Werte aus einer Kurve mit den entsprechenden α einer andern Kurve verglichen und hat dadurch festgestellt, was die Dispersionen gemeinsam haben, durch den spezifischen Faktor aber stellt man fest, wodurch sie sich voneinander unterscheiden.

Ich habe die spezifischen Faktoren C für alle Glieder aus den Quotienten für die vier bestimmten Werte C, D, E, F gerechnet, wobei immer das erste Glied der Reihe $= 1$ gesetzt wurde.

Die Mittelwerte weichen im allgemeinen weniger wie 1 % von den Einzelwerten ab. Tabelle 3 gibt darüber Rechenschaft.

Tabelle 3.

Werte der spezifischen Faktoren.

A. Derivate des Methylenkampfers.

	C	D	E	F	Mittelwert	Grösste Abweichung
1. Phenyl	1	1	1	1		
2. Phenäthyl	0·2770	0·2757	0·2743	0·2786	0·2764	<1 %
3. Benzyl	0·2722	0·2712	0·2703	0·2741	0·2719	<1 „
4. Phenylpropyl	0·2543	0·2532	0·2512	0·2542	0·2532	<1 „
5. Methyl	0·4228	0·4186	0·4135	0·4158	0·4175	1·2 „
6. Äthyl	0·3692	0·3691	0·3681	0·3733	0·3699	<1 „
7. Propyl	0·3490	0·3501	0·3495	0·3568	0·3513	1·4 „
8. Isobutyl	0·3397	0·3400	0·3376	0·3425	0·3400	<1 „

B. Citronellalderivate.

1. Methyl	1	1	1	1		
2. Propyl	0·6428	0·6441	0·6493	0·6524	0·6446	1·2 %
3. Phenäthyl	0·5591	0·5545	0·5565	0·5504	0·5551	1 „

C. Ester des Menthols.

1. Menthol	1	1	1	1		
2. Hydrozimtsaures M.	1·257	1·256	1·264	1·263	1·260	<1 %
3. Isopropylsaures M.	1·402	1·399	1·404	1·399	1·401	<1 „
4. n.-Buttersaures M.	1·496	1·495	1·499	1·498	1·497	<1 „
5. Phenylessigsaures M.	1·495	1·501	1·514	1·525	1·509	1 „
6. Crotonsaures M.	1·827	1·832	1·842	1·846	1·837	<1 „
7. Benzoesaures M.	1·956	1·956	1·967	1·966	1·961	<1 „

Eine absolute Konstanz besitzen die C-Werte wahrscheinlich nicht, auch wenn wir es mit ganz reinen Substanzen und absolut genauen Messungen zu tun hätten. Die Dispersionskoeffizienten sind eben nicht vollkommen konstant, wissen wir doch, dass die Krümmung der Dispersionskurve durch Absorptionsstreifen, natürlich auch solche im Ultraviolett, beeinflusst werden. Solche kleinen Abweichungen sind auch aus

Tabelle 1 zu ersehen, so liegt z. B. für phenylessigsaures Menthyl der α_C-Wert unter dem entsprechenden für n.-buttersaures Menthol, während die andern Werte höher liegen, doch behandle ich hier das Gesetz generell und überlasse es andern, die Abweichungen zu beurteilen. Sehen wir also von diesen kleinen Abweichungen ab, so gibt uns der Faktor C den einzigen charakteristischen Unterschied, der zwischen den verschiedenen Kurven besteht. Deshalb scheint es mir richtig zu sein, dass man diese spezifischen Faktoren mit der chemischen Konstitution vergleicht. Wie das zu geschehen hat, muss Studium der Chemiker sein, weil nur sie imstande sind, in den Konstitutionsformeln diejenigen Gruppen, die für die Beeinflussung der Drehung von Wert sind, richtig zu beurteilen. Ich hoffe aber, dadurch den Weg gezeigt zu haben. Ob es zweckmässig ist, für derartige Untersuchungen die spezifischen oder die molekularen Drehungen zu nehmen, kann man nicht im voraus sagen. Die spezifische Drehung mit dem Molekulargewicht des ganzen Moleküls zu multiplizieren, hat eigentlich keinen Sinn, denn für die Drehung ist ja keineswegs die Masse des ganzen Moleküls verantwortlich zu machen.

Die Gleichungen (2) sagen aus, dass jede Dispersionskurve eines homologen Glieds aus der eines andern Glieds berechnet werden kann, sobald nur eine Kurve und für eine Wellenlänge die Werte beider Kurven vorliegen. Ich habe z. B. aus den α_D-Werten und den vier Werten α_C, α_D, α_E und α_F des ersten Glieds jeder Reihe die übrigen Werte berechnet und habe eine überaus gute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Zahlen bestätigt. Ich lasse die Tabellen weg, weil ja die Tabelle 3 die Genauigkeit zeigt. Dispersionskurven, die dieser Gesetzmässigkeit folgen, schneiden sich nicht.

Als Gleichung der Rotationsdispersion können wir allgemein schreiben:

$$\alpha_\lambda = \varphi(\lambda),$$

wenn λ die Wellenlänge und φ eine Funktion bedeutet.

Die Gleichungen für die Glieder einer homologen Reihe lauten dann etwa:

$$\alpha_\lambda' = C'\varphi(\lambda),$$
$$\alpha_\lambda'' = C''\varphi(\lambda),$$
$$\alpha_\lambda''' = C'''\varphi(\lambda) \text{ usw.}$$

Dies würde gelten für jede Funktion φ.

Für die Funktion hat Stefan zunächst geschrieben:

$$\alpha = A + \frac{B}{\lambda^2},$$

eine Verbesserung des Biotschen Gesetzes:

$$\alpha = \frac{B}{\lambda^2},$$

doch hat sich diese Gleichung beim Quarz nicht bewährt, und Boltzmann hat sie ersetzt durch die Gleichung:

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4},$$

wo auch nur zwei Konstanten notwendig sind.

Lommel[1]) setzt:

$$\alpha = \frac{a}{\lambda^2\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2},$$

wobei a und λ_0 Konstanten sind.

Drude[2]) kommt aus theoretischen Betrachtungen für Quarz zu:

$$\alpha = \frac{K_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{K'}{\lambda^2};$$

hierbei sind K_1, K' und λ_1 Konstanten, doch kann λ_1 als Eigenfrequenz aus der Dispersion des Brechungsindex entnommen werden. λ_1 ist eine Eigenfrequenz im Ultraviolett. Die Ionengattungen, deren Eigenfrequenz im Ultraroten liegen, sollen inaktiv sein.

Sehen wir nun zu, was unser Gesetz über die Rotationsdispersion in bezug auf die Konstanten in diesen Gleichungen aussagt, denn man wird diese Gesetze auch auf die normal dispergierenden organischen aktiven Körper anzuwenden versuchen.

Für zwei homologe Glieder würde die erweiterte Biotsche Formel lauten:

$$\alpha = A + \frac{B}{\lambda^2},$$

$$\alpha' = A' + \frac{B'}{\lambda^2} = C'\left(A + \frac{B}{\lambda^2}\right),$$

daraus geht hervor, dass:

$$A' = C'A, \quad B' = C'B, \tag{3}$$

dasselbe Resultat würde die Boltzmannsche Gleichung ergeben, auch für den Fall, dass man noch weitere Glieder mit andern Potenzen von λ hinzufügte.

In der Lommel- und Drudeschen Formel kann man nicht auf

[1]) Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik. Optik S. 1005. Vieweg & Sohn, 1909.

[2]) Lehrbuch der Optik S, 381. Hirzel 1900.

eine solche einfache Beziehung zwischen den Konstanten schliessen. Der Drudeschen Gleichung mag ja vom theoretischen Standpunkt aus mehr Bedeutung zukommen, aber solange man die Eigenfrequenz λ_1 nicht aus der gewöhnlichen Dispersion des Brechungsindex oder auf andere unabhängige Weise für diese Körper ermitteln kann, so ist nichts gewonnen. Denn leiten wir λ_1 aus den Rotationsdispersionsbeobachtungen ab, so wissen wir nichts genaueres über λ_1 wie über A und B.

Bezeichnen wir einmal die Differenz zweier Drehungen von willkürlich gewählten Wellenlängen, also z. B. α_F und α_c als α_a:

$$\alpha_F - \alpha_c = \alpha_a,$$

entsprechend: $$\alpha_F' - \alpha_c' = \alpha_a,$$

und gehört zu α_a die Schwingungszahl ν_a, zu α_a': ν_a', dann ist:

$$\alpha_a = \varphi(\nu_a),$$
$$\alpha_a' = \varphi(\nu_a').$$

Als Schwingungszahl bezeichnen wir einfach die reziproke Wellenlänge $\left(\nu = \frac{1}{\lambda}\right)$. Genau genommen müsste man schreiben:

$$\text{Lichtgeschwindigkeit } c = \lambda\nu,$$

oder also: $$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad \text{wo } c = 3.10^{10}.$$

In der Spektroskopie ist es aber allgemein üblich, die Konstante c wegzulassen, indem man sie gleich 1 setzt. Nur wo es sich um absolute Frequenzen handelt, ist es notwendig, c zu berücksichtigen.

Wir wissen nach oben, dass:

$$\frac{\alpha_F}{\alpha_c} = \frac{\alpha_F'}{\alpha_c'},$$

also: $$\frac{\alpha_F - \alpha_c}{\alpha_c} = \frac{\alpha_F' - \alpha_c'}{\alpha_c'}, \tag{4}$$

oder: $$\frac{\alpha_F - \alpha_c}{\alpha_F' - \alpha_c'} = \frac{\alpha_c}{\alpha_c'},$$

somit muss: $$\frac{\alpha_c}{\alpha_c'} = \frac{\alpha_a}{\alpha_a'} \tag{5}$$

sein, dies ist nur möglich, wenn $\nu_a = \nu_a'$, denn:

$$\varphi(\nu_a) = \alpha_a,$$

und: $$\varphi(\nu_a') = \frac{\alpha_a'}{c'} = \alpha_a.$$

Dies sagt aus: Wählt man an zwei Stellen ν_1 und ν_2 die dazu gehörigen α in der ersten, zweiten und dritten Kurve einer homologen

Reihe, so ergibt die Differenz der zwei Werte in jeder Kurve die Drehung für ein und dasselbe ν_a.

Dies Gesetz ist eine Konsequenz der Konstanz der C-Werte, sie gilt nicht mehr, wenn C nicht mehr konstant ist.

Dass diese Gesetzmässigkeit bei den hier untersuchten Reihen gilt, hatte H. Rupe schon empirisch bemerkt. In Tabelle 1 findet man die Werte $\alpha_F - \alpha_e$ für die drei Reihen und erkennt, dass $\alpha_F - \alpha_e$ ungefähr gleich α_D ist, für die Derivate des Methylenkampfers ungefähr gleich α_e, für die Citronellalderivate und für die Derivate des Menthols noch grösser als α_e ist.

Dies sagt nichts anderes, als dass die sogenannte „relative Dispersion" konstant ist.

Als relative Dispersion bezeichnet Walden:

$$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}},$$

wo v Violett, r Rot und gr Grün bedeutet. Da nach vorigem:

$$\frac{\alpha_F - \alpha_e}{\alpha_F' - \alpha_e'} = \frac{\alpha_e}{\alpha_e'} = \frac{\alpha_{gr}}{\alpha_{gr}'} = C,$$

so kann man auch schreiben:

$$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_{gr}} = \frac{\alpha_F' - \alpha_r'}{\alpha_{gr}'} = \text{Konst.}$$

Es lässt sich nun die Sache noch etwas anders auffassen. Statt die relative Dispersion anzugeben, also zu bilden: $\frac{\alpha_F - \alpha_r}{\alpha_{gr}}$, kann man auch diejenige Schwingungszahl ν_a suchen, zu welcher das α_a gehört, wofür:

$$\frac{\alpha_v - \alpha_r}{\alpha_a} = 1.$$

Dann ist das ν_a, bzw. $\lambda_a = \frac{1}{\nu_a}$ charakteristisch, und wir wollen deshalb λ_a als die „charakteristische Wellenlänge" bezeichnen, wenn man $\alpha_v = \alpha_F$ und $\alpha_r = \alpha_e$ setzt.

Graphisch kann man die ν_a aus den (α, ν)-Kurven leicht finden, eine Berechnung aber lässt sich nur durchführen, wenn wir eine bestimmte Funktion φ annehmen, wenn wir, mit andern Worten, die Krümmung der Kurven kennen.

Im einfachsten Fall gilt:

$$\alpha = A + B\nu^2 \text{ (Parabel).}$$

Für die drei Stellen im Spektrum C, D und E lautet die Gleichung:

$$\alpha_C = A + B v_C^2,$$
$$\alpha_D = A + B v_D^2,$$
$$\alpha_E = A + B v_E^2.$$

Aus den beiden ersten erhalten wir durch Subtraktion:

$$B = \frac{\alpha_C - \alpha_D}{v_C^2 - v_D^2},$$

in die dritte eingesetzt:

$$\alpha_E = A + \frac{v_E^2}{v_C^2 - v_D^2}(\alpha_C - \alpha_D),$$

woraus: $$A = \alpha_E - v_E - \frac{v_E^2}{v_C^2 - v_D^2}(\alpha_C - \alpha_D).$$

Setzen wir wieder: $\alpha_F - \alpha_C = \alpha_a$,

so gilt auch: $$\alpha_a = A + B v_a^2,$$

oder: $$v_a^2 = \frac{\alpha - A}{B}.$$

(4) und (5) eingesetzt:

$$v_a^2 = \alpha_E^2 + \frac{\alpha_F - \alpha_C - \alpha_E}{\alpha_C - \alpha_D}(v_C^2 - v_D^2). \qquad (6)$$

Ganz analog können wir aus der zweiten Kurve rechnen:

$$v_a'^2 = v_E^2 + \frac{\alpha_F' - \alpha_C' - \alpha_E'}{\alpha_C' - \alpha_D'}(v_C^2 - v_D^2).$$

Es ist: $$\frac{\alpha_F' - \alpha_C' - \alpha_E'}{\alpha_C' - \alpha_D'} = \frac{C'(\alpha_F - \alpha_C - \alpha_E)}{C'(\alpha_C - \alpha_D)},$$

woraus, wie schon oben gezeigt, hervorgeht, dass:

$$v_a = v_a'.$$

Es ist somit auch:

$$\frac{\alpha_F - \alpha_C - \alpha_E}{\alpha_C - \alpha_D} = \frac{\alpha_F' - \alpha_C' - \alpha_E'}{\alpha_C' - \alpha_D'} = \frac{\alpha_F'' - \alpha_C'' - \alpha_E''}{\alpha_C'' - \alpha_D''} = F,$$

wo F eine Konstante ist.

Dieser Ausdruck, für beliebig gewählte Punkte der Kurve gebildet, lautet:

$$\frac{\alpha_p - \alpha_{p'} - \alpha_3}{\alpha_1 - \alpha_2} = F_1,$$

Diese Konstante hat so lange denselben Wert für alle Kurven als p, p' 1, 2 und 3 gleich gewählt werden. Die Bedeutung der Indices geht aus untenstehender Fig. 1 hervor.

Dabei ist noch zu bemerken, dass zwei der α im Nenner identisch mit den α des Zählers sein können, wodurch:

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3}{\alpha_1 - \alpha_2}$$

eine Konstante sein würde, oder dass etwa:

$$\alpha_p = \alpha_3 = \alpha_1, \quad \alpha_{p'} = \alpha_2,$$

wodurch:
$$\frac{\alpha_2 - \alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2} = \frac{-\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_2} = \text{Konst.} \tag{8}$$

Diese letzte Gleichung sagt einfach aus, dass die relative Dispersion konstant ist. Wir können also mit Gleichung (8) ν_a aus $\alpha_a = \alpha_F - \alpha_C$ berechnen durch:

$$\nu_a^2 = \frac{-\alpha_C}{\alpha_F - \alpha_C}(\nu_F^2 - \nu_C^2) + \nu_F^2. \tag{9}$$

Die Gleichung ist ja einfacher wie obige, aber man berücksichtigt nur zwei Punkte der Kurve. Da aber die Bedingung, Gültigkeit der Parabelgleichung, nicht genau erfüllt ist, so dürfte es zweckmässiger sein, drei Punkte zu berücksichtigen.

Um die Gültigkeit der Stefanschen Gleichung:

$$\alpha = A + B\nu^2$$

zu prüfen, verfährt man am besten graphisch, indem man α als Funktion von ν^2 aufträgt. Gilt das Gesetz, so erhält man Gerade.

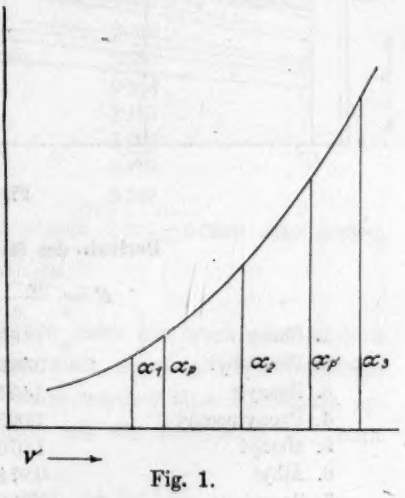


Fig. 1.

Die Kurven in Fig. 2 zeigen in den gestrichelten Linien den Verlauf der Funktion und in der ausgezogenen die Gerade.

Bei den Estern des Menthols sind die Abweichungen so klein, dass man in diesem Massstabe die Unterschiede nicht zeichnen kann, aber bei der Methylenkampferreihe sind sie doch recht beträchtlich. Deshalb zeichnen sich die in den folgenden Zahlenreihen zusammengestellten Werte von F für die Menthole durch grosse Konstanz aus, während für die Methylenkampfer und übrigens auch für die Citronellalderivate die Konstanz eine etwas geringere ist. Zur Beurteilung der Abweichungen habe ich auch hier die mittlern Fehler in Prozenten gerechnet.

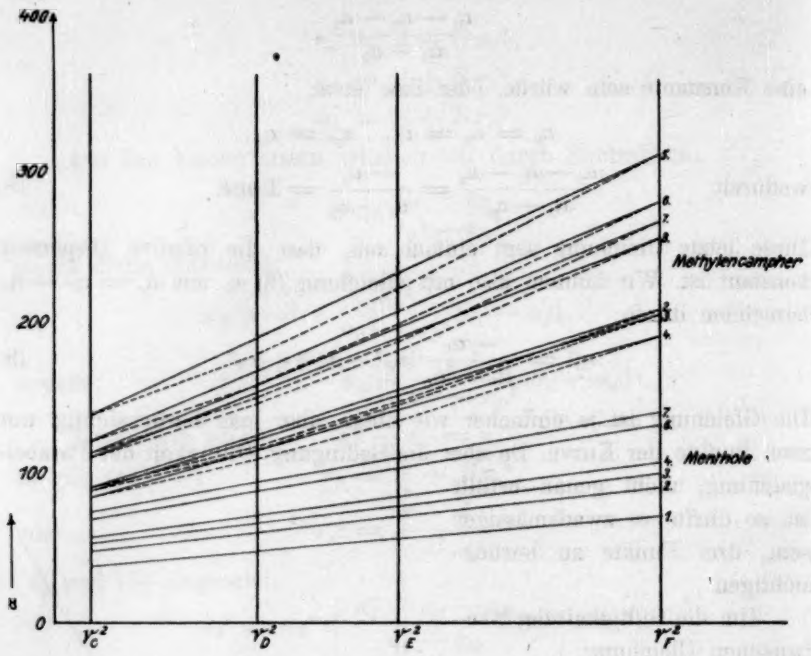


Fig. 2.

Derivate des Methylenkampfers.

	$F = \frac{\alpha_F - \alpha_C - \alpha_E}{\alpha_C - \alpha_D}$	δ	
1. Phenyl	1·066	59	348
2. Phenäthyl	0·992	15	23
3. Benzyl	1·071	64	410
4. Phenylpropyl	1·025	18	32
5. Methyl	1·070	63	397
6. Äthyl	0·974	33	109
7. Propyl	0·901	106	1124
8. Isobutyl	0·971	36	130
Mittelwert	1·007	±	0·02573

Mittlerer Fehler $= \pm 0{\cdot}0214$

„ „ in Prozenten 2·13 %

Rechnet man mit diesem Mittelwert die Wellenlänge λ_a, für welche gilt:

$$\alpha_F - \alpha_C = \alpha_{\lambda_a}$$

aus der Gleichung (6), so ergibt sich:

$$\lambda_a = 598{\cdot}80.$$

Diese Wellenlänge ist auf wenige $\mu\mu$ genau, denn setzt man den grössten und kleinsten Wert von F ein, so gibt es nur eine Differenz von 10 $\mu\mu$.

Derivate des Citronellals.

$$F = \frac{\alpha_F - \alpha_C - \alpha_E}{\alpha_C - \alpha_D}$$

1. Methyl	1·88
2. Propyl	2·03
3. Phenäthyl	2·03
Mittelwert	1·98 ± 0·050 oder 2·52 %

Woraus: $\lambda_a = 667{\cdot}24\ \mu\mu$.

Derivate des Menthols.

$$F = \frac{\alpha_F - \alpha_C - \alpha_E}{\alpha_C - \alpha_D}$$

1. Menthol	2·189
2. Hydrozimtsaures Menthyl	2·191
3. Isopropylsaures „	2·236
4. n.-Buttersaures „	2·197
5. Phenylessigsaures „	2·069
6. Crotonsaures „	2·128
7. Benzoesaures „	2·187
Mittelwert	2·171 ± 0·0208 oder 0·96 %

Hieraus: $\lambda_a = 683{\cdot}67\ \mu\mu$.

Aus den Zahlen der Mentholderivate habe ich noch eine andere Kombination gerechnet. Wir können ja statt $\alpha_F - \alpha_C$ eine beliebige Differenz einsetzen, dann müssen wir auch wieder eine Konstante erhalten. Setzen wir $\alpha_F - \alpha_D$, und nennen wir die Konstante F_1, dann ergibt sich:

$$F_1 = 3{\cdot}165 \pm 0{\cdot}0668 \quad \text{oder} \quad \pm 2{\cdot}11\ \%.$$

Für die erste Kombination erhalten wir, wie aus der graphischen Darstellung zu erwarten ist, für die Derivate des Menthols die kleinsten Abweichungen gegen den Mittelwert, knapp 1 %, während die beiden andern Reihen 2 % aufweisen.

Die Lage des λ_a der charakteristischen Wellenlänge verschiebt sich somit von einer Reihe zur andern und dürfte also ein Merkmal für eine bestimmte Gruppe bilden. Ich möchte nur erwähnen, dass die graphisch ermittelten Werte von λ_a vollkommen mit den hier gerechneten übereinstimmen.

Ich möchte empfehlen, für den Vergleich verschiedener homologer

Reihen den Wert λ_a und nicht F zu wählen, aus einem rein praktischen Grunde.

Einigt man sich, dass $\alpha_a = \alpha_F - \alpha_C$, so kann man λ_a berechnen aus drei (oder zwei) beliebig bekannten Werten von α. Will man sich aber auf ein bestimmtes F einigen, so muss man genau angeben, welche Werte die Indices in der Grösse:

$$\frac{\alpha_p - \alpha_{p'} - \alpha_3}{\alpha_1 - \alpha_2} = F$$

haben sollen, was aus begreiflichen Gründen unrationell ist. Sobald ja die Dispersionskurven in ihrer ganzen Ausdehnung durch eine genügende Zahl von Messungen in allen Teilen des Spektrums bekannt sind, lassen sich alle Werte graphisch oder durch passende mathematische Interpolation ermitteln, aber wenn nur vier Punkte bekannt sind, wie das meistens der Fall ist, so liefern die Interpolationen voraussichtlich nicht immer die erwünschte Genauigkeit. λ_a nur aus α_F und α_C nach Gleichung (8) zu berechnen, kann oft einen guten Dienst tun, wenn andere Werte fehlen, aber wenn andere Punkte der Kurve gemessen sind, ist es zweckmässig, sie zur Bestimmung mit heranzuziehen. λ_a als charakteristisch anzugeben, hat noch einen andern Vorteil. Die Konstante F hat nur so lange einen Sinn, als α durch die Parabelgleichung darstellbar ist, man kann aber λ_a auch noch berechnen, wenn man für α eine andere Gleichung, z. B. die Boltzmannsche, nimmt, wie wir später noch durchführen wollen.

Die Konstanz der charakteristischen Wellenlänge λ_a ist schliesslich nur eine Konsequenz der Konstanz des spezifischen Faktors C oder, wenn man lieber will, der Dispersionskoeffizienten. Will man λ_a oder Dispersionskoeffizienten vergleichen, so muss man natürlich angeben, aus welchem α, also z. B. α_F und α_C, sie berechnet sind. Nun kann man aber, unter der Voraussetzung, dass die Parabelgleichung:

$$\alpha = A + B\nu^2$$

gilt, eine Grösse angeben, welche ganz unabhängig ist von den zur Berechnung gewählten α-Werten.

Aus untenstehender Fig. 3, in der die Gerade $\alpha = A + Bx$, wo $x = \nu^2$ ist, eingezeichnet ist, lässt sich ohne weiteres ablesen, dass x, die Entfernung des Schnittpunkts vom Koordinatenanfang zu ν_a, ν_F und ν_C, in folgender Beziehung steht:

$$x + \nu_a^2 = \nu_F^2 - \nu_C^2,$$

$$x = \nu_F^2 - \nu_C^2 - \nu_a^2.$$

Da ν_a für alle Glieder einer homologen Reihe, wie eben gezeigt, den gleichen Wert hat, so ist auch x für alle Glieder gleich. Alle Kurven einer Reihe konvergieren nach demselben Punkte auf der Abszissenachse.

Ob man nun x aus ν_F und ν_C oder aus beliebig anders gewählten a rechnet, bleibt sich gleich. Setzt man den in Gleichung (9) angegebenen Wert für ν_a^2 ein, so ergibt sich:

$$x = \frac{\alpha_C}{\alpha_F - \alpha_C}(\nu_F^2 - \nu_C^2) - \nu_C^2.$$

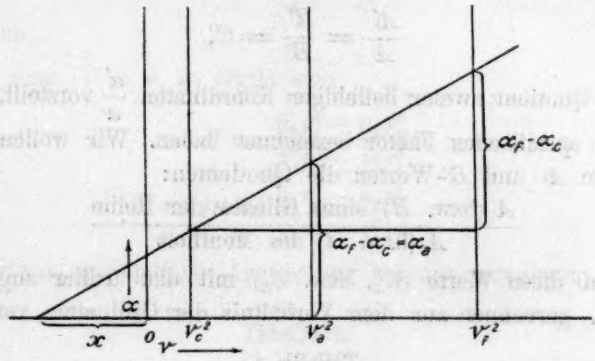


Fig. 3.

Die Berechnung für die drei Reihen ergibt:

für die Methylenkampfer $x = -8786 . 10^{-10}$,
„ „ Citronellalderivate $x = -3357 . 10^{-10}$
und „ „ Mentholester $x = -2250 . 10^{-10}$.

Diese Zahlen sind natürlich ebenso charakteristisch für die einzelnen Gruppen wie die charakteristischen Wellenlängen.

Das bis jetzt vorliegende Zahlenmaterial lässt den Wunsch wohl als berechtigt erscheinen, es mögen, besonders in Fällen, wo homologe Körper in grosser Reinheit vorliegen, die Dispersionskurven mit möglich vielen Punkten ermittelt werden.

Die zu Beginn erwähnten Messungen der Mentholderivate und der Methylenkampfer wollen wir dazu benutzen, die Konstanten A und B der Stefanschen Formel zu berechnen, und zwar erhalten wir aus zwei Werten α_{ν_1} und α_{ν_2} den Wert B aus:

$$\frac{\alpha_{\nu_1} - \alpha_{\nu_2}}{\nu_1^2 - \nu_2^2} = B,$$

dann: $\alpha_{\nu_1} = A + B\nu_1^2$

und: $\alpha_{\nu_2} = A + B\nu_2^2$.

Wir haben nun alle sechs Differenzen zwischen α_C, α_D, α_E und α_F gebildet und daraus das Mittel genommen.

Setzt man diesen Wert in die obigen Gleichungen:

$$\alpha_{\nu_1} = A + B\nu_1^2, \quad \alpha_{\nu_2} = A + B\nu_2^2 \quad \text{usw.}$$

ein, so kann man vier Werte für A erhalten, wenn man wieder die Ablesungen für C, D, E und F benutzt. Wir geben den Mittelwert von A an.

Nach unserer frühern Auseinandersetzung gilt in diesen homologen Reihen das Gesetz, dass:

$$\frac{A'}{A} = \frac{B'}{B} = C,$$

wo C der Quotient zweier beliebiger Koordinaten $\frac{\alpha'}{\alpha}$ vorstellt, was wir früher als spezifischen Faktor bezeichnet haben. Wir wollen aus den gerechneten A- und B-Werten die Quotienten:

$$\frac{A \text{ (bzw. } B\text{) eines Gliedes der Reihe}}{A \text{ (bzw. } B\text{) des Menthols}}$$

bilden und diese Werte (C_A, bzw. C_B) mit den früher angegebenen C-Werten, gerechnet aus dem Verhältnis der Ordinaten, vergleichen.

Tabelle 4.

Berechnung des spezifischen Faktors aus der Stefanschen Gleichung:

$$\alpha = A + B\nu^2.$$

	A	$B \cdot 10^4$	$C_A = \frac{A}{A_{\text{Menthol}}}$	$C_B = \frac{B}{B_{\text{Menthol}}}$	$C = \frac{\alpha'}{\alpha}$ (Mittel)
A. Menthole.					
Menthol	— 4·18	1765	1	1	1
Hydrozimtsaures Menthyl	— 6·39	2263	1·528	1·282	1·260
Isopropylsaures „	— 5·80	2474	1·387	1·400	1·401
n.-Buttersaures „	— 6·26	2647	1·492	1·498	1·497
Phenylessigsaures „	— 8·69	2746	2·078	1·555	1·509
Crotonsaures „	— 12·36	3395	2·688	1·923	1·839
Benzoesaures „	— 9·025	3494	2·159	1·979	1·961
B. Kampferderivate.					
Phenyl - Methylenkampfer	— 186·90	21660	1	1	1
Phenäthyl- „	— 52·51	6033	0·2809	0·2785	0·2764
Benzyl- „	— 52·15	5936	0·2790	0·2740	0·2719
Phenylpropyl- „	— 46·59	5468	0·2503	0·2524	0·2532
Methyl- „	— 72·55	8863	0·3882	0·4091	0·4175
Äthyl- „	— 69·68	8037	0·3728	0·3710	0·3699
Propyl- „	— 71·40	7804	0·3820	0·3603	0·3513
Isobutyl- „	— 66·00	7445	0·3531	0·3437	0·3400

In Tabelle 4 findet man die Zahlen für die Menthole und Kampferderivate. Die C_B-Werte stimmen in beiden Teilen sehr gut mit den daneben stehenden C-Werten. Weniger gut ist die Übereinstimmung der C_A mit den C-Werten, doch muss man bedenken, dass es sich bei der Berechnung um eine relativ kleine Differenz zweier grosser Zahlen handelt.

Die entsprechende Rechnung lässt sich auch mit der Boltzmannschen Formel:

$$\alpha = \frac{A'}{\lambda^2} + \frac{B'}{\lambda^4}$$

durchführen.

Setzt man $\frac{1}{\lambda} = \nu$, so ergibt sich:

$$A' = \frac{\alpha_1 \nu_2^4 - \alpha_2 \nu_1^4}{\nu_1^2 \nu_2^4 - \nu_2^2 \nu_1^4}$$

und:

$$B' = \frac{\alpha_1 \nu_2^2 - \alpha_2 \nu_1^2}{\nu_2^2 \nu_1^4 - \nu_1^2 \nu_2^4}.$$

Die etwas umständliche Auswertung hat uns veranlasst, A' und B'

Tabelle 5.

Berechnung des spezifischen Faktors aus der Boltzmannschen Gleichung: $\alpha = A'\nu^2 + B'\nu^4$.

A. Menthole.

	$A' . 10^8$	$B' . 10^8$	$C_{A'}$	$C_{B'}$	$C = \frac{\alpha'}{\alpha}$
Menthol	14970	417530	1	1	1
Hydrozimtsaures Menthyl	18700	576310	1·249	1·380	1·260
Isopropylessigsaures „	21049	557980	1·406	1·336	1·401
n.-Buttersaures „	22368	624100	1·494	1·537	1·497
Phenylessigsaures „	21765	890600	1·453	2·133	1·509
Crotonsaures „	26960	930400	1·801	2·229	1·837
Benzoesaures „	29090	903700	1·943	2·966	1·961

B. Derivate des Methylenkampfers.

		$B' . 10^8$			
Phenyl	94672	190240	1	1	1
Phenäthyl	25876	54265	0·2733	0·2852	0·2764
Benzyl	25356	53643	0·2678	0·2820	0·2719
Phenylpropyl	24098	48359	0·2545	0·2542	0·2532
Methyl	41538	74098	0·4387	0·3894	0·4175
Äthyl	34084	74105	0·3600	0·3895	0·3699
Propyl	31388	73657	0·3315	0·3872	0·3513
Isobutyl	31553	67445	0·3332	0·3545	0·3400

nur aus α_F und α_C zu rechnen, statt aus allen Differenzen Mittelwerte aufzustellen.

Die Tabelle 5 gibt auch hier ganz entsprechend der vorherigen Tabelle die Werte $C_{A'}$, $C_{B'}$ und C.

Hier stimmen die $C_{A'}$-Werte also auch aus der Konstanten gerechnet, welche mit ν^2 multipliziert sind, recht gut mit den C-Werten, aber auch die $C_{B'}$-Werte geben bei den Mentholderivaten noch den Gang und bei den Kampferderivaten fast gleich gute Übereinstimmung wie die $C_{A'}$-Werte.

Um zu prüfen, ob und inwieweit die Boltzmannsche Gleichung:

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} \qquad \text{II}$$

gegenüber der einfachern Stefanschen:

$$\alpha = A + \frac{B}{\lambda^2} \qquad \text{I}$$

den Vorzug verdient, habe ich mit den gerechneten Konstanten für die vier benutzten Wellenlängen die α-Werte nach beiden Formeln gerechnet, und zwar sowohl für die Mentholderivate, wie auch für die Kampferderivate. Zunächst gebe ich die verwendeten Werte von λ, λ^2, λ^4 und ν^2, ν^4, wo $\lambda = \frac{1}{\nu}$:

$\lambda_C =$	656·3	$\lambda_D =$ 589·3	$\lambda_E =$ 546·3	$\lambda_F =$ 481·1
$\lambda_C^2 =$	430730	347270	294440	236290
$\lambda_C^4 =$	$185530 . 10^6$	$120600 . 10^6$	$86697 . 10^6$	$55834 . 10^6$
$\nu_C^2 =$	$23216 . 10^{-10}$	$28795 . 10^{-10}$	$33507 . 10^{-10}$	$42320 . 10^{-10}$
$\nu_C^4 =$	$53900 . 10^{-16}$	$82918 . 10^{-16}$	$112271 . 10^{-16}$	$179100 . 10^{-16}$

In der Tabelle 6 findet man nebeneinander die nach I und II berechneten Werte der Menthole. Ich erwähne nochmals, dass die A- und B-Werte der Gleichung II nicht als Mittelwerte, sondern nur aus den Werten für α_F und α_C gerechnet sind, womit die Konstanten noch besser den Kurven anzupassen wären, wenn man nach der Methode der kleinsten Quadrate rechnen würde. Die umständliche Rechnung durchzuführen, lohnt es vorläufig nicht, da man schon so den Vergleich der beiden Gleichungen machen kann. Unter beob. findet man die beobachteten Zahlen der Tabelle 1.

Aus den beiden Tabellen ist zu ersehen, dass die Boltzmannsche Gleichung jedenfalls genauer ist, aber vollkommen stellt sie die Resultate auch nicht dar. Bei den Derivaten des Menthols gibt die Formel I schon sehr gute Übereinstimmung, was ja auch die graphi-

Tabelle 6.

Derivate des Menthols.

	α_C			α_D		
	I	II	beob.	I	II	beob.
Menthol	36·80	36·74	37·01	46·64	46·57	46·58
Hydrozimtsaures Menthyl	46·15	46·52	46·52	58·67	58·63	58·52
Isopropylessigsaures „	51·64	51·76	51·88	65·44	65·24	65·18
n.-Buttersaures „	55·19	55·29	55·39	69·96	69·58	69·66
Phenylessigsaures „	55·06	55·33	55·33	70·38	70·05	69·93
Crotonsaures „	66·46	67·60	67·61	85·63	85·34	85·35
Benzoesaures „	72·09	72·40	72·41	91·57	91·25	91·10

Fortsetzung.

	α_E			α_F		
	I	II	beob.	I	II	beob.
Menthol	54·96	54·84	54·78	70·51	70·83	70·84
Hydrozimtsaures Menthyl	69·44	69·13	69·24	89·38	89·46	89·36
Isopropylessigsaures „	77·10	76·78	76·95	98·90	99·07	99·09
n.-Buttersaures „	82·43	81·96	82·13	105·76	105·84	106·16
Phenylessigsaures „	83·32	82·92	82·94	107·52	108·06	108·06
Crotonsaures „	101·40	101·39	100·92	131·32	130·75	130·77
Benzoesaures „	108·04	107·62	107·76	138·84	139·30	139·30

Derivate des Kampfers.

	α_C			α_D		
	I	II	beob.	I	II	beob.
Phenyl	315·90	322·33	322·48	436·80	430·35	426·55
Phenäthyl	87·55	89·04	89·32	121·21	119·51	117·70
Benzyl	85·66	87·78	87·78	118·78	117·49	115·72
Phenylpropyl	80·16	82·02	82·01	110·66	109·49	108·03
Methyl	133·21	136·37	136·37	182·66	181·05	178·58
Äthyl	116·91	119·07	119·07	161·74	159·59	157·44
Propyl	109·78	112·57	112·57	153·33	151·45	149·32
Isobutyl	106·84	109·60	109·55	148·38	146·77	145·04

Fortsetzung.

	α_E			α_F		
	I	II	beob.	I	II	beob.
Phenyl	538·86	530·80	528·59	729·75	741·36	741·87
Phenäthyl	149·64	147·62	145·52	202·81	206·70	206·69
Benzyl	146·75	144·95	143·39	199·06	203·38	203·38
Phenylpropyl	136·43	135·04	133·26	184·62	188·59	188·59
Methyl	224·42	222·37	219·31	302·53	308·50	308·49
Äthyl	199·62	197·41	195·25	270·45	276·96	276·96
Propyl	190·09	187·87	185·40	258·86	264·75	264·75
Isobutyl	183·46	181·44	179·05	249·07	254·32	254·14

sche Darstellung α als Funktion von ν^2 gezeigt hatte, die, wie oben ausgeführt wurde, fast genau eine Gerade ergeben hatte. Um graphisch eine Prüfung durchzuführen, ob die Boltzmannsche Formel Gültigkeit hat, kann man so verfahren, dass man $\frac{\alpha}{\nu^2}$ als Funktion von ν^2 aufträgt.

Schreibt man die Boltzmannsche Formel:

$$\alpha = A\nu^2 + B\nu^4$$

in der Gestalt:

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = A + B\nu^2,$$

und setzt:

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \beta \quad \text{und} \quad \nu^2 = x,$$

so hat man:

$$\beta = A + Bx,$$

die Gleichung einer Geraden. Alle Geraden einer homologen Reihe gehen wieder von einem Punkte der Abszisse aus.

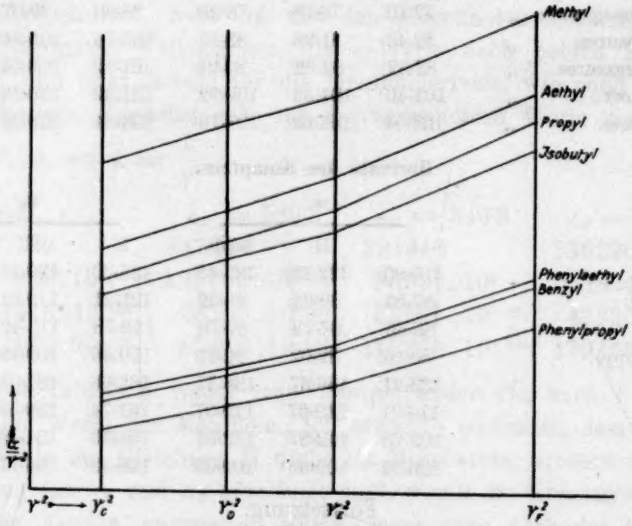


Fig. 4.

Die graphische Darstellung davon für die Methylenkampfer findet man in Fig. 4. Der Massstab ist für alle Kurven derselbe. Man sieht, dass in allen Fällen die Werte für C, D und E auf einer Geraden liegen, dass aber die Werte für F nicht in diese Gerade fallen. Die Kurven sind aus geraden Stücken zwischen den vier Werten, aus Ermanglung von Zwischenwerten, zusammengestellt.

Endlich habe ich auch noch graphisch geprüft, ob eine Funktion:

$$\alpha = A + B\nu^n$$

benutzt werden kann, wo n nun beliebig zu wählen wäre, also auch nicht eine ganze Zahl zu sein brauchte. Dies lässt sich ersehen in Fig. 5, in der $\log \alpha$ als Funktion von $\log \nu$ aufgetragen wurde.

Logarithmiert man die Gleichung, so lautet sie:

$$\log\left(\frac{\alpha - A}{B}\right) = n \log \nu,$$

da A, B und n Konstante sind, so müsste sich also auch hier für jedes n eine Gerade ergeben.

Die so aufgetragenen Werte liegen aber auch nur angenähert auf einer Geraden.

Der Massstab ist für alle Kurven derselbe, nur ist zu bemerken, dass einige parallel nach unten verschoben sind.

Ferner wurde noch $\log \alpha$ als Funktion von ν aufgetragen, um festzustellen, ob eine Gleichung von der Form gilt:

$$\log \alpha = A + B\nu,$$

aber auch dies stellt nicht die gesuchte Funktion dar, man erhält keine Gerade, wie Fig. 6 zeigt.

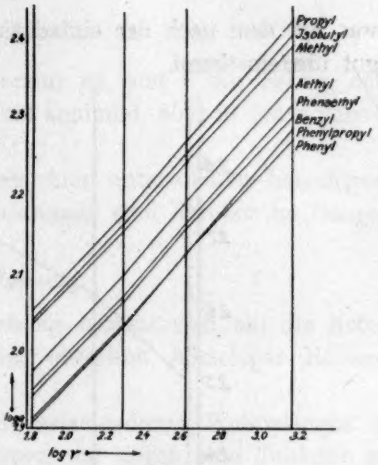


Fig. 5.

Aus allen den genannten graphischen Darstellungen ersieht man aber das eine, dass die Abweichungen bei allen Gliedern einer Reihe im gleichen Sinne verlaufen, so dass man sie nicht etwa auf ungenaue Messungen oder Verunreinigungen oder zufällige Fehler zurückführen kann, sondern man kann nur schliessen, dass keine der gewählten Funktionen die Resultate genau wiedergibt.

Noch nachzuholen ist die Berechnung der charakteristischen Wellenlänge λ_a aus der Boltzmannschen Formel. Man muss die Gleichung zweiten Grades in bezug auf ν^2 auflösen.

Schreiben wir die Gleichung:

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4},$$

indem wir einsetzen: $z = \frac{1}{\lambda^2}$, so lautet sie:

$$Bz^2 + Az - \alpha = 0.$$

Für ein bestimmtes α, also z. B. α_a, können wir das z rechnen nach der Gleichung:

$$z = \frac{-A \pm \sqrt{A^2 + 4a_0 B}}{2B}.$$

Einen brauchbaren Wert liefert nur das positive Zeichen, weil das negative eine negative Wurzel geben würde, die für uns unbrauchbar ist, denn ν würde imaginär. Setzen wir z. B. für benzoesaures Menthyl die Daten ein, so ergibt sich:

$$\lambda_a = 677{\cdot}6\ \mu\mu,$$

was mit dem nach der einfachen Formel gerechneten Mittelwert 683 $\mu\mu$ gut übereinstimmt.

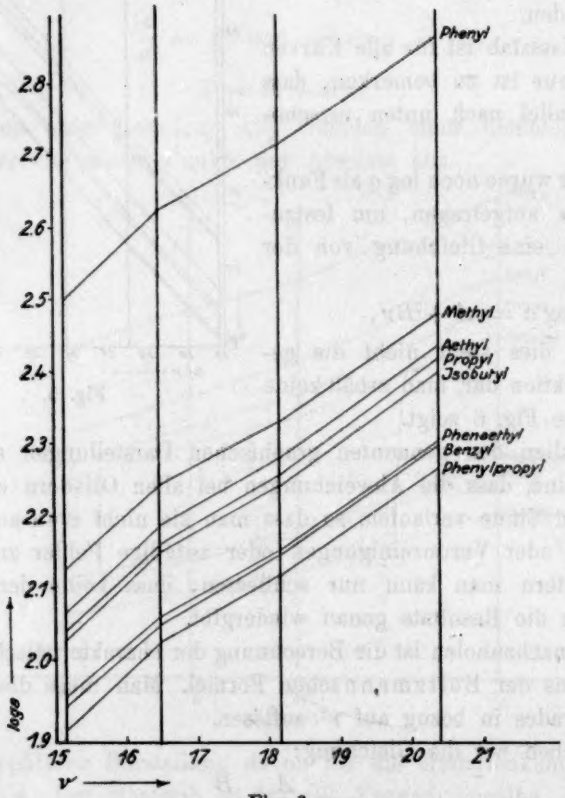


Fig. 6.

Zum Schlusse möchte ich noch zum Gesetz, dass der spezifische Faktor $C = \frac{\alpha_\lambda'}{\alpha_\lambda}$ eine Konstante für jedes Glied einer homologen Reihe ist, eine Parallele anführen.

Ramsay und Young haben gefunden, dass das Verhältnis der zu

gleichem Druck gehörigen Siedetemperaturen (vom absoluten Nullpunkt aus gerechnet) von chemisch verwandten Stoffen nahezu konstant ist.

Stellt man also die Dampftensionskurven chemisch homologer Stoffe so dar, dass man den Druck horizontal, die Temperaturen vertikal aufträgt, so erhält man auch eine Kurvenschar, die dadurch charakteristisch ist, dass die Ordinaten der zweiten, dritten usw. Kurve durch Multiplikation mit einer Konstanten erhalten werden können. Es gilt also auch:

$$T = Cf(p),$$

wo T die zu p gehörende Siedetemperatur ist, und C der Faktor, der von Kurve zu Kurve einen andern Wert annimmt, aber in jeder Kurve konstant bleibt.

Es ist zu erwarten, dass für die hier untersuchten homologen Reihen dies Gesetz Gültigkeit hat. Messungen sind darüber im Gange.

Zusammenfassung.

Die hier durchgeführte Untersuchung bezieht sich auf die Rotationsdispersion normal dispergierender, chemisch homologer Reihen. Dabei stellte sich folgendes heraus:

Stellt man die Drehung α für die verschiedenen Wellenlängen λ, also die Rotationsdispersion eines Körpers dar durch eine Funktion φ, so dass:

$$\alpha = \varphi(\lambda),$$

so sind die Dispersionen der andern Glieder der Homologen darstellbar durch:

$$\alpha = C\varphi(\lambda),$$

wo C, der spezifische Faktor, von Körper zu Körper einen andern Wert annimmt, aber konstant für alle λ ist, d. h. die spezifischen Faktoren sind das einzige Charakteristische, wodurch sich die Dispersionen der verschiedenen Glieder einer homologen Reihe unterscheiden, und deshalb ist C mit der chemischen Konstitution der einzelnen Glieder einer Reihe zu vergleichen.

Rechnet man ferner die Differenz zweier α, etwa $\alpha_F - \alpha_C$, für die verschiedenen Glieder einer Reihe, so findet man α_a, die alle zu ein und derselben Wellenlänge λ_a (charakteristische Wellenlänge) gehören. Durch diese Wellenlänge kann man die verschiedenen homologen Reihen voneinander unterscheiden.

Die Funktion φ obiger Gleichung ist noch nicht genau ermittelt. Geprüft wurden die Gleichungen:

$$\alpha = A + B\nu^2, \qquad \text{I}$$

$$\alpha = A\nu^2 + B\nu^4, \qquad \text{II}$$

wo $\nu = \frac{1}{\lambda}$ gesetzt wurde.

Wo die erste Gleichung genügt, ergeben α als Funktion von ν^2 aufgetragen, lauter Gerade, welche von einem Punkt der Abszisse ausgehen. Die Schnittdistanz vom Koordinatenanfang ist ebenso charakterisiert wie λ_α.

Wo die zweite Gleichung genügt, erhält man eine nämliche Geradenschar, wenn $\frac{\alpha}{\nu^2}$ als Funktion von ν^2 aufgetragen wird.

Auch Gleichungen von der Form:

$$\alpha = A + B\nu^n,$$

wo n eine beliebige irrationale Zahl sein kann, und:

$$\log \alpha = A + B\nu$$

geben die Resultate nicht genauer wieder.

Die Konsequenz, dass der spezifische Faktor C:

$$C = \frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{A'}{A} = \frac{B'}{B},$$

wo A und B, bzw. A' und B' die Konstanten in Gleichung I oder II für zwei Glieder einer homologen Reihe sind, wird allgemein durch die Rechnung bestätigt.

Zum Schluss wird darauf aufmerksam gemacht, dass Ramsay und Young für chemisch homologe Reihen ein ganz analoges Gesetz für die Siedetemperaturen und den dazu gehörenden Druck aufgestellt haben, indem gilt:

$$T = Cf(p),$$

wo T die zu p gehörige Siedetemperatur vom absoluten Nullpunkt aus gerechnet darstellt, und C eine Konstante für jeden Körper bedeutet.

Basel, Physikalische Anstalt, im Januar 1915.

Über elektrolytische Vorgänge an Diaphragmen.

Teil II.

Die Abhängigkeit der Grösse und Richtung der Konzentrationsänderungen und der Wasserbewegung von der *H*-Ionenkonzentration.

Von

Albrecht Bethe und Theodor Toropoff.

(Aus dem physiologischen Institut zu Kiel.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 12. 14.)

I. Einleitung.

In unserer vorigen Arbeit[1]) haben wir gezeigt, dass die entgegengesetzten Änderungen der Neutralität, welche beim Durchtritt eines elektrischen Stroms durch ein in eine neutrale Salzlösung eingeschaltetes Diaphragma zu dessen beiden Seiten auftreten, mit dem Prozess der Elektroendosmose in engem Zusammenhang stehen. Wir erklärten diesen Zusammenhang in der Weise, dass die in einem Sinne geladenen Ionen des Neutralsalzes und des Wassers infolge von Adsorption oder chemischer Reaktion mit dem Wandmaterial in die unbewegte Wandschicht der Poren treten, während die entgegengesetzt geladenen Ionen frei im Innern der Poren beweglich bleiben. Hierdurch wird die relative Beweglichkeit der Ionen verändert, und es muss an den Grenzen von Diaphragma und freier Flüssigkeit zu Konzentrationsänderungen kommen. Die Wasserbewegung wird dann wenigstens zum Teil durch das von den Ionen mitgeschleppte Hydratationswasser bewirkt werden. — Unsere Annahme führte zur Aufstellung einer allgemeinen Formel, aus welcher alle für die verschiedenen Fälle in Betracht kommenden Konzentrationsänderungen ableitbar sein müssten.

Diese Formel lautete:

$$B_+ = (m - m_1)\,Q + (a_1 - a)\,A + (n - n_1)\,H + (b_1 - b)\,OH,$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 686 (1914).

worin B_+ die Bilanz für die Plusgrenze nach Durchgang von einem Faraday, Q ein beliebiges Kation, A ein beliebiges Anion, und H und OH die Ionen des Wassers bedeuten. Mit m, n, a und b ist der Anteil des betreffenden Ions am Elektrizitätstransport[1]) in der freien Flüssigkeit, mit m_1, n_1, a_1 und b_1 in den Poren des Diaphragmas bezeichnet.

Aufgelöst für Moleküle ging diese Formel über in:

$$B_+ = (m - m_1)\,QA + (b_1 - b)\,H_2O + [(n - n_1) - (b_1 - b)]\,HA^2), \quad (1)$$

oder in:

$$B_+ = (a_1 - a)\,QA + (n - n_1)\,H_2O + [(b_1 - b) - (n - n_1)]\,QOH. \quad (2)$$

Als Bilanz für die Minusgrenze ergaben sich dieselben Veränderungen mit umgekehrten Vorzeichen. Hieraus ging bereits hervor, dass neben den entgegengesetzten Änderungen der H-Ionenkonzentration auch entgegengesetzte Konzentrationsänderungen des Neutralsalzes an den Grenzen eintreten müssen.

In der ersten Arbeit wurden nur neutrale Lösungen auf den Eintritt der Neutralitätsstörung, auf die Grösse und Richtung der Wasserbewegung und auf die Abhängigkeit dieser Veränderungen von verschiedenen Variablen (Spannung, Temperatur, Konzentration, Natur des Neutralsalzes usw.) untersucht. In dieser Arbeit legen wir unsere Untersuchungen über die quantitativen Veränderungen der Konzentration der H-Ionen und der Salzionen im Zusammenhang mit der Grösse der Wasserbewegung bei saurer, neutraler und alkalischer Reaktion vor.

Die Frage, welche Konzentrationsänderungen zu beiden Seiten des Diaphragmas zu erwarten sind, wenn wir den H-Ionengehalt der Elektrolytlösung in den verschiedenen Versuchen verändern, muss sich aus unserer allgemeinen Formel beantworten lassen, wenn anders dieselbe Anspruch auf Brauchbarkeit erheben kann. Dass das Resultat nicht nur durch die H-Ionenkonzentration bestimmt werden wird, sondern auch in hohem Masse von der Art und Menge der übrigen Ionen und von der Art des Diaphragmas, d. h. seiner Eigenladung und seiner Fähigkeit, durch Adsorption bestimmter Ionen oder durch dissociable

[1]) Die Summe von m, n, a und b und ebenso die von m_1, n_1, a_1 und b_1 muss gleich 1 sein. Daher ist die Grösse des Faktors für jedes Ion gegeben durch das Produkt seiner Konzentration und seiner Beweglichkeit dividiert durch die Summe dieser Produkte aller Ionen desselben Querschnitts, z. B.:

$$m = \frac{C_Q \cdot v_Q}{C_Q \cdot v_Q + C_H \cdot v_H + C_A \cdot v_A + C_{OH} \cdot v_{OH}}.$$

[2]) Für den Ausdruck $(n - n_1) - (b_1 - b)$ kann auch $(a_1 - a) - (m - m_1)$ gesetzt werden. (Siehe Teil I, S. 693.)

Komplexbildung umgeladen zu werden, abhängig sein wird, ist von vornherein klar. Wir legen der Einfachheit halber die Vorstellung zugrunde, dass die Ladung der Wandschicht der Poren durch Adsorption geschieht, betonen aber, dass auch chemische Auffassungen bei vielen Diaphragmenmaterialien durchführbar sind und zu ähnlichen Resultaten führen.

1. Säure ohne Gegenwart von Neutralsalz.

Die einfachste Annahme wird in diesem Falle sein, dass die H-Ionen wandständig, also unbeweglich werden[1]). Es ist daher:

$$n_1 = 0 \quad \text{und} \quad a_1 = 1.$$

Als Bilanz für die Plusgrenze ergibt sich aus der Formel (1):

$$B_+ = + n HA. \tag{3}$$

Die Wasserbewegung wird entsprechend der negativen Ladung des Poreninhalts und der alleinigen Beweglichkeit des Anions von Minus nach Plus gerichtet sein. n ist in diesem Falle identisch mit der Überführungszahl des Wasserstoffs, und es müsste, wenn alle H-Ionen in den Poren unbeweglich sind, bei Überführung von einem Faraday an der Plusseite eine Konzentrationszunahme von n Grammäquivalenten Säure stattfinden, an der Minusseite eine entsprechende Abnahme. Je höher der Säuregehalt der Ausgangslösung ist, desto mehr wird die Konzentrationsänderung gegen die theoretische Menge n zurückbleiben.

2. Alkali ohne Gegenwart von Neutralsalz.

Man wird hier als wahrscheinlich annehmen dürfen, dass die OH-Ionen in die Wandschicht gehen und unbeweglich werden. Dann ist:

$$b_1 = 0 \quad \text{und} \quad m_1 = 1.$$

Als Bilanz für die Plusgrenze ergibt sich aus Formel (2):

$$B_+ = - b QOH. \tag{4}$$

Die Plusgrenze wird also bei Durchgang von einem Faraday b Grammäquivalente Alkali verlieren, die Minusgrenze ebenso viel gewinnen. Die Wasserbewegung wird von Plus nach Minus gerichtet sein.

Die Konzentrationsänderung ebenso wie die Wasserbewegung hat also den umgekehrten Sinn wie in saurer Lösung. Die Zunahme der H-Ionenkonzentration, bzw. die Abnahme der OH-Ionenkonzentration findet aber auf derselben Seite wie dort statt. —

---

[1]) Vgl. Freundlich, Kapillarchemie 1909, S. 245 f.

Lassen wir die Lösung sich von sauer zu alkalisch ändern, wie dies durch sukzessive Neutralisation der Säure möglich ist, so muss in einem bestimmten Punkt die Konzentrationsänderung ausbleiben.

Tritt dieser Fall ein, so wird in der Gleichung (1) $m = m_1$, $b_1 = b$ und $n - n_1 = b_1 - b$ sein. Aus diesen Gleichungen folgt auch, dass $n = n_1$ ist. Im Indifferenzpunkt der Konzentrationsänderung ist also das Produkt aus der Beweglichkeit und der Konzentration der gleichen Ionen in der freien Flüssigkeit und dem Diaphragma gleich gross. Es folgt aber nicht, dass die Konzentration der *H*-Ionen gleich der der *OH*-Ionen, d. h. dass die Lösung im Indifferenzpunkt neutral sein muss; die *H*-Ionenkonzentration könnte vielmehr je nach den Mengen und der Art der andern Ionen und der Art des Diaphragmas in weiten Grenzen schwanken. Dies ist auch unter der Voraussetzung denkbar, dass die Bedingung $C_H \cdot C_{OH} = K$ für die freie Lösung und das Diaphragma erfüllt ist.

Auch für die Wasserbewegung wird ein Indifferenzpunkt zwischen stark saurer und stark alkalischer Lösung vorhanden sein müssen. Der Indifferenzpunkt der Wasserbewegung und der Konzentrationsänderung werden aber nicht zusammenfallen müssen, wenigstens dann nicht, wenn die Wasserbewegung ganz oder zum Teil durch das mitgeschleppte Hydratationswasser hervorgerufen wird. Ein Zusammenfallen beider Indifferenzpunkte würde nur dann zu erwarten sein, wenn die Menge des Hydratationswassers der Anionen gleich der der Kationen ist.

Die weitere Auswertung der Gleichung ergibt, dass mit dem Durchgang durch den Indifferenzpunkt die *H*-Ionenzunahme von der Plusseite des Diaphragmas zugleich mit der Zunahme der Neutralsalzkonzentration auf die Minusseite hinübergeht. Während aber bei weiterer Abnahme der *H*-Ionenkonzentration der Ausgangslösung die Zunahme der Neutralsalzmenge auf der Minusseite bleibt, wechselt der Ort der *H*-Ionenzunahme (bzw. der *OH*-Ionenabnahme) noch einmal auf die Plusseite zurück, wie dies bereits nach Gleichung (4) zu erwarten ist. Folgende Beispiele werden dies erläutern:

3. Saure Lösung mit Neutralsalz.

Je nach den absoluten Mengen und dem Mengenverhältnis des *H*-Ions und des Salzkations und je nach der Adsorbierbarkeit der vorhandenen Ionen werden hier verschiedene Fälle zu unterscheiden sein.

3a. Bei starkem Überwiegen des *H*-Ions und geringer Adsorbierbarkeit des Salzkations wird vorwiegend das erstere in die Wandschicht gehen. Es ist dann im Grenzfall zu setzen: $n_1 = 0$, $m > m_1$ und

$a_1 + m_1 = 1$. b und b_1 sind so klein, dass sie zu vernachlässigen sind. Daher ist:

$$B_+ = (m - m_1)\,QA + n\,HA. \tag{5}$$

3b. Bei geringerer Menge von H-Ionen und grösserer Adsorbierbarkeit des Salzkations werden beide Kationen in die Wandschicht gehen, und daher $m_1 = 0$ werden können. Die Formel geht dann über in:

$$B_+ = m\,QA + n\,HA. \tag{5b}$$

Die Wasserbewegung wird in beiden Fällen entsprechend der negativen Ladung des Poreninhalts und der grössern Beweglichkeit des Anions von Minus nach Plus gerichtet sein.

4. Bei weiter sinkender Menge der H-Ionen, bezogen auf die Menge der Salzkationen und -anionen, wird das Resultat sehr wesentlich von der Art und Adsorbierbarkeit der Salzionen und der Ladung der Porenwände abhängig sein, welche diese in reinem Wasser annehmen. Hat die Diaphragmenwand z. B. an und für sich negative Ladung — und das wird nach der Vorstellung von Linder und Picton[1]) bei festen Substanzen mit sauren Eigenschaften der Fall sein —, so werden schon bei mehr oder weniger stark saurer Reaktion, stark adsorbierbare Anionen in die Wandschicht gehen und diese höher aufladen, während die Kationen allein oder mit einem Teil der Anionen frei in den Poren beweglich zurückbleiben. Wie sich die Verhältnisse gestalten, wird von der Adsorbierbarkeit der gegenwärtigen Ionen abhängen. Es kommen folgende Grenzfälle in Betracht:

4a. Das Anion wird überwiegend adsorbiert. Dies wird bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrwertiger Anionen und einwertiger Kationen am leichtesten eintreten können. Dann ist im günstigsten Falle: $a_1 = 0$; b und b_1 seien noch sehr klein, und daher zu vernachlässigen. Dann ist:

$$B_+ = (m - m_1)\,QA + (n - n_1)\,HA. \tag{6}$$

Da aber $a + m + n = 1$ und $m_1 + n_1 = 1$ ist, so ist vorauszusetzen, dass sowohl $m_1 > m$ als auch $n_1 > n$ ist.

Die Formel geht also über in:

$$B_+ = -(m_1 - m)\,QA - (n_1 - n)\,HA. \tag{6b}$$

Es wird an der Plusgrenze Verlust, an der Minusgrenze Gewinn an Neutralsalz und Säure eintreten. Die Wasserbewegung muss entsprechend der positiven Ladung des Poreninhalts und der vorwiegenden Beweglichkeit der Kationen mit dem positiven Strom gehen. Es würde

[1]) Journ. Chem. Soc. 71, 568 (1897).

also bei diesen Annahmen der Durchgang durch den Indifferenzpunkt bereits stattgefunden haben. Dieser wird um so mehr nach der sauren Seite hin gelegen sein, je stärker das betreffende Anion und je schwächer das Salzkation von der betreffenden Diaphragmensubstanz adsorbiert wird.

In neutraler Lösung wird sich nur insofern etwas ändern, als hier auch die OH-Ionen zu berücksichtigen sind, die man mit dem Salzanion als unbeweglich an der Wand annehmen kann. Wir erhalten dann aus der Gleichung (2) die schon in der vorigen Arbeit abgeleitete Formel:

$$B_+ = -aQA - (n_1 - n)H_2O + (n_1 - n - b)QOH^1), \qquad (7)$$

wobei vorausgesetzt ist, dass $n_1 > n + b$ ist. Die Wasserbewegung wird auch hier mit dem positiven Strom gehen.

Sehr bald nach dem Durchgang durch den Neutralitätspunkt wird die Menge der H-Ionen auf der alkalischen Seite so gering werden, dass sie nicht mehr in Frage kommt. Bleibt $a_1 = 0$, so geht die letzte Formel über in:

$$B_+ = -aQA - bQOH. \qquad (8)$$

Es muss also bei alkalischer Reaktion der Ausgangslösung nicht mehr eine H-Ionenabnahme, sondern eine H-Ionenzunahme (OH-Ionenabnahme) am Pluspol stattfinden. Die Salzzunahme bleibt auf der negativen Seite, und ebenso wird der Wasserstrom von Plus nach Minus gerichtet bleiben.

Werden die Salzanionen in zunehmendem Masse durch die OH-Ionen aus der Wand verdrängt, so geht die Formel über in:

$$B_+ = -(a - a_1)QA - bQOH, \qquad (9)$$

um schliesslich bei Abwesenheit von Neutralsalz zu: $B_+ = -bQOH$[2]) zu werden.

4b. Ist umgekehrt das Salzkation sehr stark adsorbierbar, wie dies von mehrwertigen Kationen bekannt ist, so wird es auch bei sehr geringer H-Ionenkonzentration (schwachsaurer Reaktion der Flüssigkeit), noch imstande sein, die Wandschicht positiv zu laden und die Umkehr zu verhindern, besonders dann, wenn das Wandmaterial schon an und für sich zu positiver Ladung neigt (alkalische feste Substanzen).

[1]) oder aus der Gleichung (1):

$$B_+ = -(m_1 - m)QA - bH_2O - (n_1 - n - b)AH.$$

[2]) Das ist die Gleichung (4).

Der Indifferenzpunkt wird also sehr nahe am Neutralpunkt liegen. Es wäre dann im Grenzfall:

$$m_1 = 0 \quad \text{und} \quad n_1 + a_1 = 1.$$

Dann ist:
$$B_+ = + m\,QA + (n - n_1)\,HA. \tag{10}$$

Da ein Teil der H-Ionen vermutlich noch mit an die Wand gehen wird, so wird $n > n_1$ sein, also ein geringer Gewinn von Säure an der Plusseite stattfinden können. Die Wasserbewegung muss infolge des Überwiegens der Anionen in den Poren zur Anode gerichtet sein.

Ein sehr stark adsorbierbares Salzkation wird auch noch in neutraler Lösung, bei geeigneten Diaphragmen sogar noch bei schwachalkalischer Lösung wandständig bleiben. Erst bei stärker alkalischer Reaktion oder bei Gegenwart von mehrwertigen Anionen wird es aus der Wandschicht verdrängt werden. Der Indifferenzpunkt wird also in diesem Fall im Neutralpunkt oder bereits auf der alkalischen Seite gelegen sein können. Im letztern Fall wird zwar nach dem Überschreiten des Indifferenzpunkts die Konzentrationszunahme des Neutralsalzes von der Plusseite zur Minusseite herübergehen, und die Wasserbewegung ebenfalls ihre Richtung ändern, der Ort der H-Ionenzunahme wird aber auf der Plusseite bleiben, da die Konzentration der H-Ionen in der Ausgangslösung schon zu gering ist, um auch in bezug auf die Konzentrationsänderung der H-Ionen einen Umschlag herbeizuführen.

Für neutrale Reaktion würde sich daher folgende, schon in der vorigen Arbeit aufgestellte Gleichung ergeben:

$$B_+ = m\,QA + (b_1 - b)\,H_2O + [n - (b_1 - b)]\,HA. \tag{11}$$

Ist $n > b_1 - b$, was zu erwarten ist, so wird ausser einer Zunahme an Neutralsalz auch eine Zunahme der H-Ionenkonzentration an der Plusgrenze auftreten.

Als isoelektrischen Punkt wird man den Indifferenzpunkt der Konzentrationsänderungen, nicht aber den Indifferenzpunkt der Wasserbewegung ansehen müssen. Beide Punkte werden in der Regel nicht weit voneinander entfernt liegen. Wenn aber, wie wir voraussetzten, bei der Wasserbewegung nicht nur die Ladung des Poreninhalts, sondern auch die Hydratation der Ionen in Betracht kommt, so muss immer dann noch eine Wasserbewegung im isoelektrischen Punkt zustande kommen, wenn die Menge des von den Kationen mitgeschleppten Hydratationswassers grösser oder kleiner ist als die Menge, welche die Anionen mit sich führen. Die Lage des isoelektrischen Punkts wird nach allem, was

bisher gesagt ist, nicht für alle Neutralsalze bei der gleichen H-Ionenkonzentration der Ausgangslösung gelegen sein, sondern er wird durch die mehrwertigen Anionen mehr nach der Seite der höhern H-Ionenkonzentrationen, durch die mehrwertigen Kationen mehr nach der Seite der niedern H-Ionenkonzentrationen verschoben werden.

Alle hier theoretisch abgeleiteten Fälle haben wir in unsern Versuchen bei denjenigen Diaphragmensubstanzen, welche leicht umladbar sind, in allen geforderten Einzelheiten bestätigt gefunden. Allerdings sind diese Bestätigungen meistens nur qualitativer Natur, d. h. die Richtung der Veränderungen konnte durch das Experiment im theoretisch geforderten Sinne festgestellt werden. In einigen Fällen, wo die Berechnung der Grösse der zu fordernden Konzentrationsänderungen möglich ist, stimmten die berechneten und gefundenen Mengen, wenigstens in der Grössenordnung, gut miteinander überein.

II. Methodik.

Die meisten unserer Versuche wurden mit einem Gefäss angestellt, das in Fig. 1 abgebildet ist ($^1/_3$ natürlicher Grösse). Dasselbe besteht aus fünf, mit Schliffen aneinander gesetzten Teilen, den beiden Elektrodengefässen[1]) E_+ und E_-, den eigentlichen Versuchsrohren B und C und dem Kapillarrohr A.

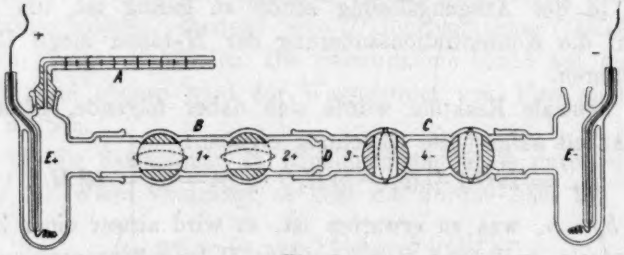


Fig. 1.

Das Diaphragma wird an der Stelle D auf das Ende des Rohres B aufgebunden oder aufgekittet. (Durchmesser der Öffnung 9·8 mm, Querschnitt derselben 75·4 qmm). Dadurch wird der gesamte Innenraum in 2 Abteilungen geteilt, von denen die eine mit der positiven Elektrode E_+, die andere mit der negativen E_- in Verbindung steht[2]).

Durch 4 Hähne, welche eine Bohrung von 9·3 mm Durchmesser haben, können zu beiden Seiten des Diaphragmas je zwei annähernd gleich grosse Räume vom Gesamtraum abgetrennt werden. (Räume 1+, 2+, 3— und 4—. Die Innenräume der-

[1]) Um Säure- und Alkalibildung an den Elektroden und Gasentwicklung zu vermeiden, haben wir fast ausschliesslich Kalomel-Quecksilberelektroden verwandt. Die Füllung ist bereits in der ersten Arbeit beschrieben. Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 696 (1914).

[2]) In einigen Fällen wurden die Pole aus praktischen Rücksichten umgekehrt.

selben betragen: 3·61 ccm, 3·25 ccm, 2·95 ccm und 3·48 ccm). Die Teile des Gefässes wurden durch eine Klemme zusammengehalten, und das Ganze nach der Füllung in einen Thermostaten von 18° gebracht.

Das angelegte Potentialgefälle betrug in den meisten Fällen 100 Volt, die Durchströmungszeit 20 Minuten, in einigen Fällen nur 10 Minuten. Während der Durchströmung wurde in der Regel alle 2 Minuten die Stromstärke mit einem für diesen Zweck geeichten Edelmannschen Spiegelgalvanometer abgelesen. In gleichen Zeitintervallen wurde der Stand des Meniskus in dem Kapillarrohr festgestellt.

Nach beendigter Durchströmung wurden die Hähne sofort geschlossen, die Elektrodengefässe abgenommen und die Enden der Rohre *B* und *C* mit Fliesspapier getrocknet. Nach der Reihe wurden dann die einzelnen Hähne geöffnet, und es wurden den Abteilungen (nach Durchmischen des Inhaltes jeder einzelnen Abteilung) je 2 ccm mit einer genau auskalibrierten Pipette entnommen. Diese Mengen wurden zur Titration des Anions benutzt[1]). Der Rest des Inhaltes jeder Abteilung (ca. 1 ccm) diente zur Bestimmung der *H*-Ionenkonzentration[2]).

---

[1]) *Cl* wurde nach Mohr mit $^1/_{100}$ $AgNO_3$ und K_2CrO_4 als Indikator titriert, nach dem die Lösung vorher neutralisiert war. C_2O_4 wurde mit $^1/_{100}$ $KMnO_4$ bestimmt. Zur Titration von SO_4 bedienten wir uns der Methode von Andrews, welche bei genügender Übung fast ebenso genaue Resultate lieferte, wie die Titration von *Cl* und C_2O_4. In den Tabellen sind stets die Zahlen der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{100}$-norm. Lösung für 2 ccm Untersuchungslösung angegeben, so dass diese Zahlen, durch zwei dividiert, die Konzentration des Anions in $^1/_{100}$-norm. angeben.

[2]) Um in so kleinen Mengen die *H*-Ionenkonzentration bestimmen zu können, haben wir den von Sörensen [Ergebn. der Physiol. **12**, 393 (1912)] angegebenen Apparat etwas modifiziert. Der Ansatz *c* (Fig. 2) wird in die zu untersuchende Lösung eingetaucht und diese von *e* aus in den Teil *a* aufgesogen (es genügen 0·5 ccm), in welche die platinierte Platinelektrode *f* eintaucht. Nach Verschluss des Rohres *c* mit einem verstöpselten Kautschukschlauch wird von *b* aus Wasserstoffgas bei offenem Hahn *e* durchgeleitet. (Waschen des Gases in Permanganat, Pyrogallol und Alkali, Kupfersulfat, Wasser mit Rosolsäure und der Ausgangslösung). Nach 5—10

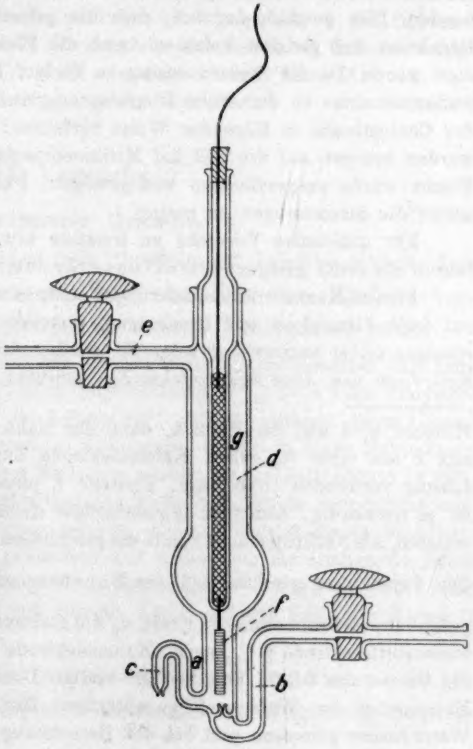


Fig. 2.

Eine Durchmischung des ganzen Anoden- und Kathodenraumes mit nachfolgender analytischer Untersuchung desselben, wie sie Riesenfeld[1]) bei seinen Versuchen angewandt hat, würde bei unsern Versuchen nicht zu günstigen Resultaten führen können. Deshalb haben wir die vier getrennten Räume untersucht. Die eigentlichen Veränderungen gegenüber der Ausgangslösung mussten im Raum 2+ und 3− vorgefunden werden. Die Untersuchung des Raumes 1+ und 4− hatte den Zweck, zu prüfen, ob etwa durch Überführung aus dem Elektrodengefäss oder dem Diaphragmenraum, eine Veränderung der intermediären Flüssigkeitsschicht stattgefunden hätte. Nur dann, wenn die Flüssigkeit in den Räumen 1 und 4 nicht oder wenig gegen die Ausgangslösung verändert war, wurde der Versuch als brauchbar angenommen. Dies ist auch der Grund für die Anwendung verhältnismässig kurzer Durchströmungszeiten. Die Bestimmung der *H*-Ionenkonzentration im Verein mit der des Salzanions verschafft einen vollkommenen Überblick über die stattgehabten Konzentrationsänderungen, da das Produkt der *H*- und *OH*-Ionen konstant ist, und die Summe aller Anionen gleich der aller Kationen sein muss. Die Menge der nicht direkt bestimmten Ionen ist also in jedem Abteil leicht zu errechnen.

Für die Berechnung eines jeden Versuchs musste die etwas verschiedene Grösse der einzelnen Räume in Rechnung gezogen werden. Ferner musste wegen der recht differierenden Stromstärke jede Zahl auf die Einheit der Elektrizitätsmenge bezogen werden. Dies geschah dadurch, dass die gefundene Konzentrationsänderung nach Reduktion auf gleiches Volumen durch die Elektrizitätsmenge (Coulombzahl) dividiert wurde. Da die Stromintensität im Verlauf jeden Versuchs infolge der Konzentrationsabnahme an der einen Diaphragmengrenze sinkt, so wurde zur Bestimmung der Coulombzahl in folgender Weise verfahren: Die abgelesenen Stromintensitäten wurden bezogen auf die Zeit auf Millimeterpapier eingetragen, und die gewonnene Fläche wurde ausgeschnitten und gewogen. Für die Bestimmung der Silberzahl waren die Strommengen zu gering.

Für qualitative Versuche an Gelatine usw. erwies sich auch folgendes Verfahren als recht geeignet (Streifenversuche):

Finden Konzentrationsänderungen statt, so müssen sich diese durch Diffusionen auf freie Flüssigkeit und Diaphragma verteilen und müssen in der Diaphragmensubstanz selbst nachweisbar sein. Es wurden daher Streifen von Gelatine, Eiweiss, Kollodium usw. über Schlitzelektroden gebrückt, welche mit der Lösung, gegen die

---

Minuten wird erst der Hahn *b*, dann der Hahn *e* geschlossen und darauf der Ansatz *c* mit einer $^1/_{10}$-norm. Kalomelektrode durch ein Gefäss mit 3·5-norm. *KCl*-Lösung verbunden [Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie 53, 428 (1905)]. Selten ist es notwendig, mehrfach Wasserstoffgas durchzuleiten, um konstante Werte zu erzielen. Als Nullinstrument diente ein geschlossenes Kapillarelektrometer von Köhler.

Die Berechnung geschah nach der Sörensenschen Formel $\frac{\pi - \pi_0}{0{\cdot}0577}$, worin π die gefundene elektromotorische Kraft, π_0 die elektromotorische Kraft der Kette: Normalwasserstoffelektrode $\|$ $^1/_{10}$-norm. Kalomelektrode bedeutet, welche nach Sörensen die Grösse von 0·3377 Volt bei 18° besitzt. Durch die Formel erhält man direkt die Exponenten der Wasserstoffkonzentration. Die Temperatur wurde in der letzten Waschflasche gemessen und bei der Berechnung berücksichtigt.

[1]) Ann. d. Phys. [4] 8 (1902).

vorher diffundiert war, gefüllt waren. Die Streifen wurden einige Zeit durchströmt und dann untersucht. Bei Lösungen mit einem gefärbten Ion sind die Konzentrationsänderungen sofort sichtbar (sowohl im Gel wie in der freien Flüssigkeit dort, wo sie an das Diaphragma angrenzt). Bei Anwendung nicht gefärbter Ionen können viele durch einfache Reaktionen in der Diaphragmensubstanz sichtbar gemacht werden (*Cl*, *Ba*, *Ag* usw.). Die Veränderung der *H*-Ionenkonzentration kann leicht durch das im ersten Teil erwähnte Färbeverfahren sichtbar gemacht werden[1]). Mit dieser Methode wurde von dem einen von uns (Bethe) die Tatsache aufgedeckt, dass durch Veränderung in der C_H der Ausgangslösung der Ort der Konzentrationszunahme verändert werden kann. (An Farbstoffen und an *BaCl*).

Bei andern Versuchen, die der eine von uns (Bethe) in Strassburg anstellte, wurde in folgender Weise vorgegangen: Gelatine oder Agar-Agar wurde nach erfolgter Reinigung mit einer Elektrolytlösung, in welcher ein Ion farbig war ($CuSO_4$, K_2CrO_4 usw. oder organische Farbstoffe), dialysiert. Nach dem Umschmelzen wurde die Gallerte zerkleinert und von neuem dialysiert. Die nochmals geschmolzene Gallerte wurde in ein *U*-Rohr gegossen und nach dem Erkalten mit der Elektrolytlösung überschichtet. Die so hergerichteten *U*-Rohre wurden mit geeigneten Elektrodengefässen verbunden und durchströmt. Dabei traten entgegengesetzte, sichtbare Konzentrationsänderungen an beiden Grenzen der Gallertschicht ein, welche je nach Umständen bald mehr im Gel, bald mehr in der Flüssigkeit hervortraten. Die *U*-Rohre wurden während des Versuchs mehrfach photographiert. — Bei farblosen Elektrolyten konnte nachträglich durch Färbung der durchströmten Gallerte wenigstens über die Veränderung der C_H etwas ausgesagt werden. Diese Art von Versuchen ist weiterhin kurz als *U*-Rohrversuche bezeichnet.

III. Versuche.

1. Chromierte Gelatine.

Die besten Resultate wurden mit chromierter Gelatine erzielt. Aus diesem Grunde haben wir unsere Versuche über den Einfluss verschiedener Ionen in der Hauptsache an diesem Material ausgeführt.

Käufliche Gelatine wurde in grössern Mengen mehrfach gewechselten destillierten Wassers unter Zusatz einiger Tropfen Thymollösung (2%) 3—4 Tage dialysiert und dann so umgeschmolzen, dass die Lösung 10% Gelatine enthielt. Diese Lösung wurde mit einem Pinsel auf weitmaschige Seidengaze, welche in einen Holzrahmen gespannt war, aufgetragen. Nach dem Erstarren wurden diese Gelatinehäute in 10% $K_2Cr_2O_7$-Lösung getränkt, getrocknet und für 2—3 Tage hellem Sonnenlicht ausgesetzt, bis sie gleichmässig gelbbraun wurden. Hierauf wurden sie in destilliertem Wasser bis zur Farblosigkeit gewaschen und schliesslich ein genügendes Stück derselben mit der zu untersuchenden Elektrolytlösung 2—3 Tage dialysiert. Die sehr schmiegsame Membran wurde mit weissem Zwirn auf das Ende des Rohres *B* an der Stelle *D* straff aufgebunden.

Die zu untersuchende Elektrolytlösung wurde bei diesen wie bei den meisten später zu beschreibenden Versuchen so eingestellt, dass sie

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 703 (1914).

in bezug auf das Salzanion $^1/_{100}$-norm. war. Bei neutraler Lösung handelte es sich also z. B. um $^1/_{100}$-norm. *NaCl*. Nach der sauren Seite hin wurde ein Teil des *NaCl* durch *HCl* ersetzt, bis schliesslich zur reinen $^1/_{100}$-norm. *HCl*-Lösung. Nach der alkalischen Seite hin wurde der $^1/_{100}$-norm. Lösung des Neutralsalzes (hier *NaCl*) die Lauge des betreffenden Kations (hier also *NaOH*) zugesetzt. Bei reiner Lauge wurde wieder eine $^1/_{100}$-norm. Lösung angewandt. Die Lösungen waren also nur bei neutraler und saurer Lösung und bei der reinen Lauge äquimolekular, während sie bei den alkalischen Salzlösungen um den Betrag des zugesetzten Alkalis konzentrierter waren. Die hierin liegende Inkonsequenz wurde dadurch bedingt, dass die Titrierung des Salzanions bei gleichbleibender molekularer Konzentration auf der alkalischen Seite zu ungenau geworden wäre.

In den beigegebenen Tabellen bedeutet:

1. P_0: die C_H der Ausgangslösung ausgedrückt in negativ zunehmenden Exponenten zur Basis 10. (Also statt 3·70 ist zu lesen $10^{-3{\cdot}70}$).

2. e: die Elektrizitätsmenge in Coulomb (siehe S. 606).

3. c_0: die zur Titration des Anions in 2 ccm der Ausgangslösung verbrauchten ccm einer $^1/_{100}$-norm. Lösung (siehe S. 605).

4—7. c_{1+}; c_{2+}; c_{3-} und c_{4-}: das gleiche wie 3. für den Inhalt der Räume des Durchströmungsgefässes nach Durchströmung (siehe S. 604).

8 u. 9. Zunahme korrigiert c_{2+} und c_{3-}: Die ganze Zunahme, bzw. Abnahme der Konzentration des Anions in Raum 2_+ und 3_- ausgedrückt in ccm $^1/_{100}$-norm. Lösung. $\left(\frac{3{\cdot}25\,.\,(c_{2+}-c_0)}{2}$ und $\frac{2{\cdot}95\,(c_{3-}-c_0)}{2}$ vergl. S. 605$\right)$.

10. $\frac{Zm\,.\,10^3}{e}$: Das Mittel aus der absoluten Veränderung in Raum 2_+ und 3_- bezogen auf die Einheit der Elektrizitätsmenge, multipliziert mit 1000. $\frac{(\text{Zunahme in } 2 + \text{Zunahme in } 3)}{2} \cdot \frac{1000}{e}$. Das Vorzeichen bezieht sich auf die Veränderung an der Kathodenseite (Raum 3_-).

11 u. 12. P_{2+} und P_{3-}: Die C_H. im Raum 2_+ und 3_- nach Durchströmung.

13. w: Die Wasserbewegung während der ganzen Durchströmungszeit in Teilstrichen des Kapillarrohrs. Das Vorzeichen gibt an, ob der Wasserstrom mit dem positiven oder negativen Strom geht.

14. $\frac{w}{e}$: Die Wasserbewegung bezogen auf die Einheit der Elektrizitätsmenge.

In einigen Tabellen sind die Versuchsergebnisse im einzelnen wiedergegeben. Die Durchschnittswerte bei gleicher C_H der Ausgangslösung sind mit } hinter jede Gruppe gesetzt. In andern Versuchen sind nur die Durchschnittswerte angegeben. In diesem Falle bedeutet:

N: Die Zahl der angestellten Versuche.

a) *HCl—NaCl—NaOH.*

Die Tabelle 1a zeigt, dass die Konzentration bei Anwendung reiner Salzsäure ($^1/_{100}$-norm.) auf der Plusseite (Stab 5, 8 und 11) zu-, auf der Minusseite (Stab 6, 8 und 12) abnimmt, und dass die Wasserbewegung mit dem negativen Strom geht (Stab 13). — Mit zunehmendem Ersatz des H-Ions durch Na (Tabelle 1b) nimmt die absolute Änderung der Konzentrationsänderungen ab, und die Grösse der Wasserbewegung wird ebenfalls geringer. Bei einer C_H der Ausgangslösung von $10^{-4.25}$ sind die Konzentrationsänderungen nur noch minimal, haben aber noch die bisherige Richtung. Auch die Wasserbewegung ist sehr gering, geht aber noch mit dem negativen Strom. Bei einer C_H von $10^{-4.61}$ hat der Umschlag bereits stattgefunden; die Zunahme der C_{Cl} liegt auf der Minusseite (Stab 10), und die Wasserbewegung geht mit dem positiven Strom (Stab 13). Der isoelektrische Punkt ist also für diese Kombination zwischen einer C_H von $10^{-4.25}$ und $10^{-4.61}$ gelegen.

Bei weiterer Abnahme der C_H der Ausgangslösung nimmt die Konzentrationsänderung in diesem umgekehrten Sinne sowohl bei den H-Ionen, sowie bei den Cl-Ionen zunächst schnell und später langsamer zu; das gleiche gilt für die Wasserbewegung. Auch nach Überschreitung des Neutralpunkts (Tabelle 1c und 1d) bleibt die Zunahme der C_C auf der negativen Seite, und die Wasserbewegung bleibt von Plus nach Minus gerichtet. Anders ist dies in bezug auf die Änderung der C_H. Wie die theoretischen Betrachtungen ergaben, muss der Ort der H-Ionenzunahme bei sehr geringem H-Ionengehalt der Ausgangslösung

Tabelle 1.

Chromierte Gelatine. *NaCl, HCl.*

1a. *HCl.*

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		11	12	13	14	
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	Zunahme korr. c_{2+}	Zunahme korr. c_{3-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$		P_{2+}	P_{3-}	w	$\frac{w}{e}$	
2·00	6·20	2·00	2·10	2·50	1·44	1·96	+ 0·74	— 0·91	— 132	} 155	1·90	2·13	— 53·0	— 8·5	} — 9·0
2·00	4·79	2·00	2·05	2·61	1·50	1·97	+ 0·90	— 0·81	— 177		1·89	2·10	— 40·0	— 8·3	
2·00	5·30	2·00	2·09	2·56	1·49	1·94	+ 0·82	— 0·82	— 155		1·89	2·10	— 54·5	— 10·3	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

1b. *NaCl + HCl.*

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		11	12	13	14	
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	Zunahme korr. c_{2+}	Zunahme korr. c_{3-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$		P_{2+}	P_{3-}	w	$\frac{w}{e}$	
2·20	9·26	2·00	2·25	2·85	1·30	1·70	+ 1·26	— 1·14	— 131		2·08	2·46	— 17·5	— 1·90	
2·20[1])	4·42	2·00	2·04	2·53	1·50	1·98	+ 0·79	— 0·81	— 181	— 183	2·10	2·42	— 32·0	— 7·2	— 6·5
2·20[1])	4·40	2·00	2·00	2·54	1·49	2·00	+ 0·86	— 0·83	— 184		2·10	2·41	— 25·0	— 5·7	
2·90	4·89	2·20	2·06	2·28	1·77	2·00	+ 0·41	— 0·37	— 80	— 80	2·65	3·15	— 56	— 11·4	— 11·9
2·90	4·43	2·20	2·07	2·25	1·79	2·01	+ 0·37	— 0·34	— 81		—	—	— 55·5	— 12·5	
2·93	5·63	2·20	2·28	2·51	1·89	2·23	+ 0·46	— 0·50	— 85		—	3·18	— 11·0	— 1·9	
2·93	5·57	2·20	2·26	2·45	1·93	2·18	+ 0·37	— 0·44	— 72	— 72	—	3·16	— 27·5	— 4·8	— 3·8
2·93	5·57	2·20	2·30	2·44	1·97	2·23	+ 0·35	— 0·36	— 63		2·77	3·24	— 18·0	— 3·7	
2·93	5·50	2·20	2·25	2·47	1·97	2·22	+ 0·40	— 0·36	— 69		2·75	3·26	— 27·0	— 4·9	
3·70	4·85	2·20	2·09	2·23	1·82	2·00	+ 0·34	— 0·29	— 64		3·50	3·90	— 40	— 8·2	
3·70	4·70	2·20	2·03	2·22	1·80	2·03	+ 0·32	— 0·32	— 68	— 66	—	—	— 52	— 11·0	— 9·6
3·70	4·62	2·20	2·02	2·20	1·81	2·06	+ 0·29	— 0·31	— 65		3·50	4·04	— 44	— 9·5	
4·25	3·74	2·20	2·03	2·00	2·04	2·03	0	+ 0·05	0	— 6	4·22	4·25	— 8·0	— 2·1	— 2·1
4·25	3·74	2·20	2·00	2·04	1·96	2·00	+ 0·06	— 0·05	— 13		—	—	— 8·0	— 2·1	
4·61	6·23	2·20	2·07	1·70	2·28	2·07	— 0·49	+ 0·41	+ 72	+ 72	—	—	+ 6·0	+ 0·96	+ 1·0
4·61	5·65	2·20	2·00	1·76	2·30	2·13	— 0·39	+ 0·44	+ 72		—	—	+ 6·0	+ 1·0	
5·05	4·55	2·02	2·04	1·82	2·28	2·08	— 0·32	+ 0·38	+ 69	+ 77	—	—	+ 25·4	+ 5·6	+ 5·5
5·05	4·78	2·02	2·08	1·74	2·28	2·10	— 0·45	+ 0·38	+ 85		—	—	+ 25·5	+ 5·3	
5·20	4·12	2·00	2·02	1·75	2·30	2·01	— 0·42	+ 0·44	+ 102	+ 96	—	—	+ 14·5	+ 3·5	+ 3·6
5·20	4·39	2·00	2·00	1·78	2·30	2·06	— 0·36	+ 0·44	+ 91		5·26	5·16	+ 16·0	+ 3·6	
5·63	4·21	2·00	2·00	1·62	2·34	2·06	— 0·62	+ 0·50	+ 133		5·69	5·43	+ 44·0	+ 10·4	
5·63	4·14	2·00	1·98	1·67	2·32	2·01	— 0·54	+ 0·47	+ 121	+ 116	5·69	5·43	+ 35·5	+ 8·6	+ 9·4
5·63	4·28	2·00	1·98	1·68	2·30	2·00	— 0·52	+ 0·44	+ 112		—	—	+ 39·0	+ 9·1	

1c. *NaCl.*

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		11	12	13	14	
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	Zunahme korr. c_{2+}	Zunahme korr. c_{3-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$		P_{2+}	P_{3-}	w	$\frac{w}{e}$	
7·00	4·20	2·00	1·92	1·53	2·43	2·07	— 0·76	+ 0·63	+ 218		—	—	+ 17·0	+ 4·1	
7·00	4·28	2·00	1·97	1·58	2·40	2·03	— 0·67	+ 0·59	+ 199		—	—	+ 24·5	+ 5·7	
7·00	4·44	2·00	2·02	1·85	2·20	2·06	— 0·24	+ 0·29	+ 58		7·20	6·90	+ 16·5	+ 3·7	
7·00	4·68	2·00	2·00	1·70	2·40	2·08	— 0·49	+ 0·59	+ 115	+ 145	7·29	6·88	+ 40·0	+ 8·5	+ 4·9
7·00	4·40	2·00	2·00	1·70	2·31	2·03	— 0·49	+ 0·46	+ 107		—	—	+ 36·0	+ 8·2	
7·00	6·12	2·00	1·82	1·36	2·72	2·00	— 1·04	+ 1·06	+ 171		—	—	+ 13·5	+ 2·2	
7·00	6·00	2·00	1·98	1·42	2·62	2·00	— 0·94	+ 0·91	+ 150		—	—	+ 13·5	+ 2·2	

wieder auf die positive Seite der Membran zurückgehen. In der Tat ist dies bei reiner $^1/_{100}$-norm. Natronlauge (Tabelle 1e) leicht nachzuweisen. Die genauere Festlegung dieses Umschlagspunkts bereitet aber Schwierigkeiten, da bei sehr kleinen Mengen schwachalkalischer Lö-

[1]) Dauer der Elektrolyse 10′, sonst 20′.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

1d. *NaCl + NaOH.*

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		11	12	13	14	
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	Zunahme korr. c_{2+}	Zunahme korr. c_{3-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$		P_{2+}	P_{3-}	w	$\frac{w}{e}$	
9·00	5·00	2·00	—	—	—	—	—	—	—		9·03	9·10	+ 46	+ 9·1	
10·26	4·84	2·00	1·88	1·53	2·66	2·15	— 0·76	+ 0·97	+ 178	+171	—	—	+ 46	+ 9·5	+ 7·2
10·26	4·96	2·00	1·86	1·60	2·67	2·28	— 0·65	+ 0·99	+ 165		—	—	+ 26	+ 5·0	
10·26 [1]	2·50	2·00	1·98	1·67	2·44	2·08	— 0·53	+ 0·65	+ 236		—	—	+ 48	+ 15·2	
10·26 [1]	2·56	2·00	2·05	1·67	2·40	2·06	— 0·53	+ 0·59	+ 219	+227	—	—	+ 35	+ 13·7	+13·1
10·26 [1]	2·44	2·00	2·03	1·65	2·40	2·17	— 0·57	+ 0·59	+ 238		—	—	+ 34	+ 13·9	
10·26 [1]	2·74	2·00	2·04	1·64	2·36	2·07	— 0·58	+ 0·53	+ 201		—	—	+ 26	+ 9·5	
10·50	6·20	2·00	1·87	1·18	2·86	2·22	— 1·33	+ 1·27	+ 210	+207	—	—	?	—	
10·50	6·20	2·00	1·73	1·20	2·84	2·28	— 1·30	+ 1·24	+ 205		—	—	?	—	
10·50	5·77	2·00	—	—	—	—	—	—	—		10·63	11·04	+ 15·5	+ 2·7	
11·52	12·3	2·00	2·02	1·71	2·45	1·98	— 0·47	+ 0·67	+ 45	+ 51	11·42	11·66	?	—	
11·52	13·2	2·00	2·00	1·57	2·51	2·00	— 0·70	+ 0·75	+ 57		11·47	11·58	?	—	
11·64	14·17	2·00	—	—	—	—	—	—	—		11·48	11·74	?	—	

1e. *NaOH.*

11·96	4·76	0	—	—	—	—	—	—	—		11·62	12·13	+ 61	12·8	
12·11	5·54	0	—	—	—	—	—	—	—		11·86	12·19	+ 27	5·0	

sungen die Übertragung der Flüssigkeit in die Wasserstoffelektrode kaum ohne störende Aufnahme von CO_2 aus der Luft möglich ist. Bei einer C_H von 10^{-8}—10^{-9} war das Resultat unbestimmt[2]), während bei einer C_H von $10^{-10{\cdot}5}$ bereits eine deutliche Zunahme der C_H am Pluspol stattfindet. Man wird danach als wahrscheinlich annehmen dürfen, dass der Umschlagspunkt etwa bei 10^{-8} gelegen ist.

In der Fig. 3 sind diese Verhältnisse graphisch dargestellt. Auf der Abszissenachse sind die Exponenten der C_H der Ausgangslösung aufgetragen. Die Ordinatenwerte bedeuten für die C_{Cl} (ausgezogene Kurve) die wirkliche Zu-, bzw. Abnahme an der Minusgrenze des Diaphragmas bezogen auf die gleiche Elektrizitätsmenge (Stab 10 der Tabelle 1), für die Wasserbewegung (gestrichelte Kurve) die Verschiebung des Meniskus bezogen auf die gleiche Elektrizitätsmenge (Stab 14). Man erkennt, wie die Wasserbewegung und die Konzentrationsänderung fast

[1]) Dauer der Elektrolyse 10′, sonst 20′.

[2]) Die Versuche sind nicht mitgeteilt. Bei 10^{-9} (Tabelle 1d) ist meist schon eine geringe Abnahme der C_H bei Minus zu konstatieren. Häufig zeigte sich auch im Raum 2+ (auch bei stärkerer Alkalinität der Ausgangslösung) eine geringe Abnahme der C_H, während erst im Raum 1+ eine deutliche Zunahme gefunden wurde. Vielleicht beruht dies darauf, dass ein Teil der bei Minus angereicherten OH-Ionen nach Beendigung oder auch schon während des Versuchs durch die Membran hindurchdiffundiert.

an derselben Stelle ihre Richtung ändern; in der Nähe dieses Umschlagspunkts sind die absoluten Änderungen sehr gross und werden mit der Entfernung vom Indifferenzpunkt schnell geringer, so dass S-förmig gebogene Kurven entstehen, wie sie schon früher von Perrin, aber nur für die Wasserbewegung gefunden wurden.

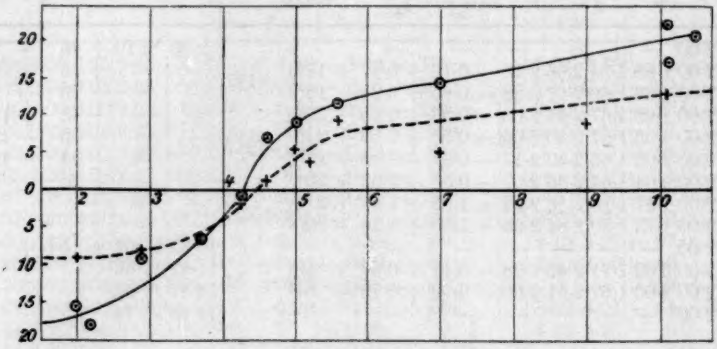


Fig. 3.

In der Fig. 4 sind in derselben Weise die absoluten Veränderungen der $C_{Cl'}$ (ohne Reduktionen auf gleiche Elektrizitätsmenge) zur Darstellung gebracht (ausgezogene Kurve). Die langgestrichelte Kurve gibt die absoluten Veränderungen der C_H, die Kreuzkurve die der C_{OH}, in

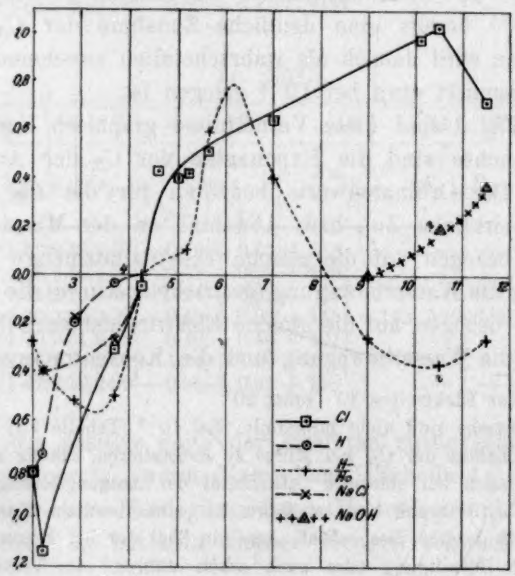


Fig. 4.

gleichem Masse an. Die Kurven zeigen zu gleicher Zeit die Veränderungen der Salzsäurekonzentration, bzw. der Natronlaugekonzentration. Zieht man die Ordinatenwerte der *HCl*-Kurve von denjenigen der *Cl*-Kurve ab, so erhält man die Veränderungen der *NaCl*-Konzentration (- - - - - Kurve).

Ein vollkommenes Bild der Änderungen der C_H- erhält man durch die gestrichelte Kurve nicht, da die absoluten Mengen in der Nähe des Neutralpunkts zu gering sind. Deshalb haben wir noch die Kurve der relativen Veränderungen der C_H- konstruiert (kleingestrichelte Kurve in Fig. 4). Die Ordinatenwerte geben das Verhältnis der C_H- (an der Kathodenseite des Diaphragmas) zur C_H- der Ausgangslösung wieder $\left(\frac{C_H}{C_{H_0}}\right)$. Diese Kurve schneidet zweimal die Abszissenachse. Das relative Maximum der Zunahme der C_H (an der Kathodenseite) scheint ziemlich eng begrenzt zu sein und muss zwischen einer C_H der Ausgangslösung von 10^{-6} und 10^{-7} liegen.

Unsern Annahmen gemäss müsste die Plusgrenze bei Anwendung reiner Säure als Ausgangslösung nach Durchgang von einem Faraday n Grammäquivalente Säure gewinnen, wenn alle *H*-Ionen in der unbeweglichen Wandschicht der Poren fixiert würden [nach Formel (3), S. 599]. Die auf dieser Grundlage für unsere Versuche berechneten Mengen haben wir in der Tabelle 2a mit den tatsächlich gefundenen Mengen zusammengestellt. Es ergibt sich für *HCl* ein Gewinn von 15—19 % der berechneten Menge. Auch für die Kombination Säure und Salz lassen sich die erwarteten Mengen nach Formel (5b) (S. 601) berechnen, wenn das System genügend sauer ist. Dies ist für einige Versuche in der Tabelle 2b geschehen. Der Gewinn beträgt für *H* und *Cl* 10—20, bzw. 23 % der berechneten Menge. Schliesslich ist die Berechnung bei reinem Alkali nach Formel (4) (S. 599) möglich. Der wirkliche Gewinn an *OH* beträgt nahezu 27 % der berechneten Menge (Tabelle 2c).

Also wenigstens der Grössenordnung nach stimmen die gefundenen und berechneten Werte überein. Eine vollkommene Übereinstimmung wäre höchstens bei Versuchen mit unendlich verdünnten Lösungen zu erwarten, da mit zunehmender Konzentration immer mehr von den adsorbierbaren Ionen frei beweglich im Innern der Poren zurückbleiben müssen. Dass die Ausbeute mit dem Steigen der Konzentration in der Tat sehr stark sinkt, wird weiter unten gezeigt werden.

Tabelle 2. (Fortsetzung auf S. 615.)

Anfangsbedingungen			Strom-menge in Coulombs	Zunahme an + berechnet			→
H_0	Cl_0	Na_0		H	Cl	Na	
a) *HCl.*							
10^{-2}	10^{-2}	—	6·20	$5{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	—	
10^{-2}	10^{-2}	—	4·79	4·11 „	4·11 „	—	
10^{-3}	10^{-3}	—	5·30	4·55 „	4·55 „	—	
b) *NaCl* + *HCl.*							
$6{\cdot}31 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$	4·42	$3{\cdot}25 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}51 \cdot 10^{-5}$	$0{\cdot}262 \cdot 10^{-5}$	
6·31 „	1 „	3·7 „	4·40	3·23 „	3·49 „	0·260 „	
1·18 „	1·1 „	9·82 „	5·57	1·43 „	3·06 „	1·63 „	
1·18 „	1·1 „	9·82 „	5·50	1·41 „	3·02 „	1·61 „	
0·2 „	1 „	9·8 „	4·85	0·276 „	3·146 „	1·87 „	
c) *NaOH.*							
Anfangsbedingungen			Strom-menge in Coulombs	Zunahme an + berechnet			
OH_0	—	Na_0		OH	—	Na	
$6{\cdot}61 \cdot 10^{-3}$	—	$6{\cdot}61 \cdot 10^{-3}$	—	$3{\cdot}95 \cdot 10^{-5}$	—	$3{\cdot}95 \cdot 10^{-5}$	

b) Versuche an andern Salzen.

Unsere Ableitungen hatten ergeben, dass die Lage des Indifferenzpunkts bezogen auf die C_H. der Ausgangslösung nicht an stets der gleichen Stelle gelegen sein müsse, sondern von der Natur und Menge des gegenwärtigen Salzanions und Salzkations abhängig sei. Mehrwertige Anionen müssten seine Lage gegen die höheren H-Ionenkonzentrationen, mehrwertige Kationen gegen die niederen H-Ionenkonzentrationen verschieben. Unsere Versuche stimmen hiermit gut überein (Tabellen 3—8). — In der Fig. 5 sind die Resultate für die untersuchten Salze in der Weise zusammengestellt, dass die Ab- oder Zunahmen des Anions auf der Kathodenseite des Diaphragmas (bezogen auf die gleiche Elektrizitätsmenge $\left[\frac{Zm}{e}\right]$) als Ordinaten zu den C_H der Ausgangslösung als Abszissenwerte eingetragen sind. Die meisten Kurven sind deutlich S-förmig. Der Durchgangspunkt der Kurve für KCl liegt fast an derselben Stelle wie für $NaCl$. Die Kurven für $Na_2C_2O_4$ und Na_2SO_4 schneiden aber die Abszissenachse wesentlich mehr nach links. Der isoelektrische Punkt für das dreiwertige Anion $FeCy_6'''$ würde nach dem ganzen Verlauf der Kurve noch weiter nach links zu suchen sein, also im Gebiet sauerer Anfangskonzentration liegen. Wegen der Unlöslichkeit der freien Säure konnten die Versuche nur bei alkalischer und neu-

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Zunahme an + gefunden			Gefundene Zunahme in % der berechneten		
H	*Cl*	*Na*	*H*	*Cl*	*Na*
a) *HCl.*					
$0{\cdot}82 . 10^{-5}$	$0{\cdot}82 . 10^{-5}$	—	15·5	15·5	—
0·78 „	0·81 „	—	19·0	19·7	—
0·78 „	0·82 „	—	17·1	18·0	—
b) *NaCl + HCl.*					
$0{\cdot}649 . 10^{-5}$	$0{\cdot}80 . 10^{-5}$	$0{\cdot}151 . 10^{-5}$	19·95	22·8	57·7
0·638 „	0·81 „	0·172 „	19·75	23·0	66·0
0·175 „	0·38 „	0·205 „	12·2	12·4	12·6
0·181 „	0·42 „	0·239 „	12·8	13·9	14·8
0·029 „	0·31 „	0·281 „	10·6	9·8	15
c) *NaOH.*					
Zunahme an + gefunden			Gefundene Zunahme in % der berechneten		
OH	—	*Na*	*OH*	—	*Na*
$1{\cdot}054 . 10^{-4}$	—	$1{\cdot}054 . 10^{-4}$	26·7	—	—

traler Reaktion ausgeführt werden. Bestimmungen der Wasserstoffionenkonzentration konnten wegen des auftretenden Reduktionspotentials nicht ausgeführt werden.

Bei $BaCl_2$ ist der isoelektrische Punkt entsprechend der Zwei-

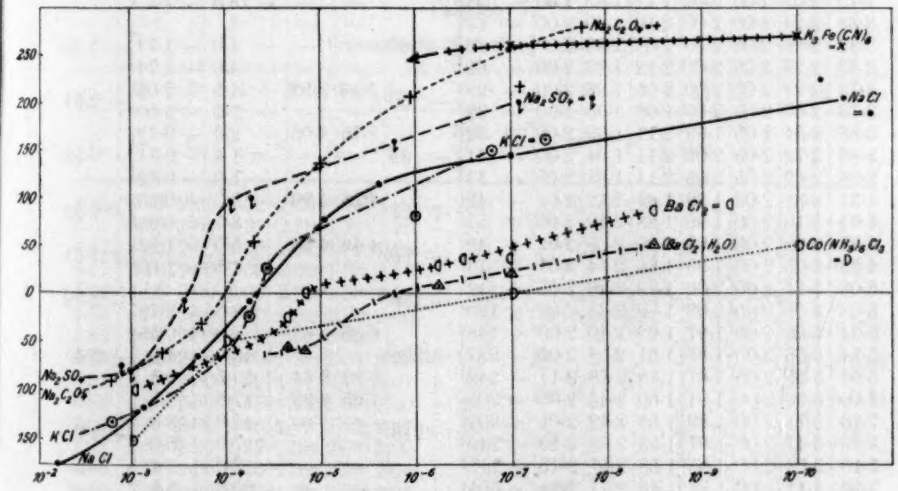


Fig. 5.

Tabelle 3.

Chromierte Gelatine. Na_2SO_4.

1	2	3	4	5	6	7	8		9	10	11	12	
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$		P_+	P_-	w	$\frac{w}{e}$	
2·93	5·05	2·00	2·12	2·24	1·74	1·92	− 75		2·90	3·06	− 1·0	− 0·20	
3·03	4·97	2·00	2·00	2·24	1·76	2·00	− 74	− 81	—	3·08	− 2·0	− 0·45	− 1·0
3·03	4·56	2·00	2·00	2·30	1·78	2·00	− 88		—	3·10	− 7·0	− 1·52	
3·56	4·26	2·00	2·00	1·98	2·03	2·00	− 10	− 7	3·55	3·77	+ 3·0	+ 0·72	+ 0·53
3·56	4·44	2·00	2·00	2·00	2·02	2·00	− 5		3·44	3·73	+ 1·5	+ 0·34	
4·05	4·70	2·00	1·92	1·70	2·30	2·00	+ 98	+ 95	—	—	+ 10·5	+ 2·22	+ 2·74
4·05	4·14	2·00	1·98	1·80	2·30	2·14	+ 92		—	—	+ 13·5	+ 3·26	
4·28	4·08	2·00	1·92	1·72	2·26	2·06	+ 102	+ 98	4·39	?	+ 4·0	+ 0·98	+ 1·82
4·28	4·12	2·00	1·94	1·74	2·25	2·08	+ 95		—	—	+ 11·0	+ 2·67	
5·78	4·03	2·00	1·94	1·54	2·54	2·08	+ 191		—	—	+ 13·0	+ 4·11	
5·78	4·04	2·00	1·96	1·57	2·51	2·14	+ 171	+ 162	—	—	+ 8·0	+ 1·98	+ 2·62
5·78	4·20	2·00	1·94	1·57	2·57	2·10	+ 183		6·15	5·44	+ 10·0	+ 2·38	
7·10	3·92	2·00	1·99	1·49	2·54	2·14	+ 205	+ 200	7·13	7·02	+ 15·5	+ 3·95	+ 3·31
7·10	3·92	2·00	2·00	1·54	2·54	2·00	+ 196		7·16	6·74	+ 10·5	+ 2·68	

Tabelle 4.

Chromierte Gelatine. $Na_2C_2O_4$.

1	2	3	4	5	6	7	8		9	10	11	12	
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$		P_+	P_-	w	$\frac{w}{e}$	
2·77	2·53	2·00	2·00	2·19	1·85	1·96	− 103		2·75	2·86	− 2·0	− 0·63	
2·79	2·85	2·00	2·00	2·17	1·85	1·97	− 84	− 89	2·75	2·87	− 19·0	− 6·7	− 6·9
2·79	2·59	2·00	2·00	2·17	1·85	2·00	− 93		—	—	− 18·5	− 7·1	
3·33	2·24	2·00	2·00	2·10	1·90	2·00	− 67		—	—	?	?	
3·33	2·26	2·00	2·00	2·07	1·93	2·00	− 49	− 60	—	—	− 4·0	− 1·77	− 1·75
3·33	2·29	2·00	2·00	2·12	1·92	2·00	− 65		—	—	− 4·0	− 1·74	
3·73	2·22	2·00	2·00	2·05	1·96	2·00	− 29	− 30	3·56	3·92	− 4·5	− 2·02	− 2·51
3·73	2·50	2·00	2·00	2·06	1·95	2·00	− 32		—	—	− 7·5	− 3·00	
3·88	2·84	2·05	1·99	2·11	1·99	2·06	− 32		3·75	4·05	− 2·0	− 0·72	
3·88	2·72	2·05	2·02	2·11	1·94	2·00	− 41	− 35	—	—	− 1·4	− 0·51	− 0·52
3·88	2·69	2·05	2·05	2·11	1·99	2·05	− 33		—	—	− 1·0	− 0·32	
4·31	3·31	2·00	1·99	1·89	2·12	2·02	+ 49	+ 53	4·53	4·20	+ 3·0	+ 0·90	+ 0·92
4·31	3·15	2·00	1·99	1·88	2·12	2·00	+ 57		—	—	+ 3·0	+ 0·95	
4·33	2·90	2·00	1·98	1·90	2·09	2·02	+ 48	+ 60	4·48	4·30	+ 5·0	+ 1·72	+ 1·61
4·33	3·05	2·00	1·99	1·86	2·14	2·01	+ 73		—	—	+ 4·5	+ 1·50	
5·03	3·11	2·00	2·00	1·79	2·26	2·05	+ 112	+ 136	—	—	?	?	+ 2·79
5·03	3·05	2·00	2·02	1·70	2·33	2·02	+ 160		—	—	+ 8·5	+ 2·79	
5·94	3·65	2·00	1·97	1·69	2·40	2·00	+ 148		6·85	5·63	+ 2·0	+ 0·55	
5·94	3·56	2·00	1·88	1·51	2·58	2·06	+ 227	+ 208	—	—	+ 15·0	+ 4·2	+ 3·4
5·94	3·55	2·00	1·87	1·48	2·59	2·11	+ 242		6·90	5·64	+ 19·5	+ 5·5	
7·10	3·90	2·00	1·91	1·60	2·44	2·00	+ 205		7·35	6·92	+ 17·5	+ 4·5	
7·10	3·71	2·00	1·89	1·59	2·42	2·01	+ 202	+ 216	—	—	+ 14·0	+ 3·8	+ 4·2
7·10	3·47	2·00	1·97	1·53	2·63	2·12	+ 242		—	—	+ 17·5	+ 5·0	
7·10	3·53	2·00	1·95	1·58	2·57	2·15	+ 215		—	—	+ 12·0	+ 3·4	
7·76	3·41	2·00	1·84	1·46	2·71	2·24	+ 304	+ 280	—	—	+ 20·0	+ 5·9	+ 5·7
7·76	3·50	2·00	1·87	1·50	2·68	2·10	+ 257		—	—	+ 17·5	+ 5·5	

Tabelle 5.

Chromierte Gelatine. *KCl*.

1	2	3	4	5	6	7	8		9	10	11	12	
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$		P_+	P_-	w	$\frac{w}{e}$	
2·79	3·13	2·00	2·00	2·28	1·75	1·99	− 130	− 137	2·76	2·83	− 14	− 4·5	− 5·3
2·79	2·39	2·00	2·01	2·31	1·71	1·98	− 145		2·76	2·93	− 14·5	− 6·1	
4·24	3·91	2·00	2·00	2·03	1·96	2·00	− 13	− 22	—	4·40	0	0	0
4·24	3·59	2·00	2·02	2·07	1·96	2·00	− 31		4·19	4·35	0	0	
4·40	3·29	2·00	2·00	1·95	2·08	2·02	+ 31	+ 30	—	—	0	0	0
4·40	3·32	2·00	2·00	1·95	2·08	2·01	+ 30		—	—	0	0	
6·03	3·86	2·00	2·02	1·80	2·23	2·06	+ 85	+ 85	—	—	+ 0·5	+ 0·13	+ 0·13
6·82	3·66	2·00	2·00	1·67	2·37	2·06	+ 170	+ 155	7·24	6·60	+ 3·5	+ 0·96	+ 0·56
6·82	3·11	2·00	1·98	1·73	2·30	2·05	+ 140		—	—	+ 0·5	+ 0·16	

Tabelle 6.

Chromierte Gelatine. $K_3Fe(CN)_6$.

1	2	3	4	5	6	7	8		9	10	
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$		w	$\frac{w}{e}$	
7	4·45	2·00	1·83	1·60	2·60	2·24	+ 173		?		
7	2·25	2·00	1·79	1·46	2·43	2·02	+ 340	+ 258	+ 17·0	+ 7·5	+ 5·57
7	3·30	2·00	1·90	1·40	2·50	2·05	+ 260		+ 12·0	+ 3·64	
10	4·66	2·00	1·56	1·37	2·92	2·01	+ 255	+ 271	+ 23·0	+ 4·93	+ 6·96
10	5·12	2·00	1·75	1·17	2·88	2·00	+ 288		+ 46·0	+ 9·00	

Tabelle 7.

Chromierte Gelatine. *BaCl*$_2$.

1	2	3	4	5	6	7	8		9	10	11	12	
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$		P_+	P_-	w	$\frac{w}{e}$	
3·05	4·04	2·00	2·02	2·29	1·75	1·98	− 102	− 100	2·98	3·20	− 4·0	− 1·0	− 0·7
3·05	3·89	2·00	2·01	2·28	1·77	1·99	− 98		2·98	3·19	− 1·5	− 0·4	
4·67	3·63	2·00	2·03	2·07	1·92	1·98	− 30	− 26	4·41	4·91	− 24·0	− 6·6	− 5·5
4·67	3·76	2·00	2·00	2·05	1·95	2·00	− 22		?	4·95	− 16·5	− 4·4	
4·86	4·20	2·00	2·00	2·01	1·98	2·00	− 5		3·90	5·69	− 20·0	− 4·7	
4·86	3·87	2·00	2·00	2·01	2·00	2·00	0	− 2	3·94	5·93	− 26·0	− 6·7	− 5·8
4·86	3·03	2·00	2·00	2·01	2·00	—	0		—	—	− 18·0	− 5·9	
6·25	3·73	2·00	2·00	1·95	2·07	2·00	+ 28	+ 28	—	—	+ 2·5	+ 0·67	+ 0·67
6·53	3·62	2·00	2·00	1·91	2·10	2·01	+ 42	+ 34	6·76	6·20	+ 2·5	+ 0·7	+ 0·41
6·53	4·28	2·00	1·99	1·94	2·07	2·00	+ 26		—	—	+ 0·5	+ 0·12	
7·07	4·51	2·00	2·00	1·92	2·13	2·07	+ 53	+ 35	—	—	+ 11·0	+ 2·4	+ 2·2
7·07	3·60	2·00	1·99	1·96	2·03	2·00	+ 16		—	—	+ 7·5	+ 2·1	
8·49	4·07	2·00	2·00	1·82	2·20	2·04	+ 71	+ 87	—	—	+ 13·5	+ 3·3	+ 5·3
8·49	3·65	2·00	2·00	1·80	2·20	2·04	+ 94		—	—	+ 33·5	+ 9·2	
8·49	3·92	2·00	2·00	1·82	2·22	2·00	+ 95		—	—	+ 13·5	+ 3·4	

Tabelle 8.

Chromierte Gelatine. $Co[NH_3]_6Cl_3$.

1	2	3	4	5	6	7	8		9	10	
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$		w	$\frac{w}{e}$	
3·00	2·24	2·00	2·05	2·30	1·73	2·00	− 180	− 153	?		
3·00	3·00	2·00	2·04	2·29	1·75	2·00	− 127		− 4·0	− 1·3	− 1·3
4·00	2·74	2·00	2·00	2·13	1·89	2·00	− 66	− 51	− 4·0	− 1·4	− 1·4
4·00	4·20	2·00	2·03	2·10	1·90	1·97	− 36		?		
7·00	3·80	2·00	2·00	2·00	2·00	2·00	0	0	+ 5·0	+ 1·3	+ 0·7
7·00	2·78	2·00	2·00	2·00	2·00	2·00	0		0	0	
10·00	2·54	2·00	1·85	1·80	2·09	1·96	+ 74	+ 51	+ 4·0	+ 1·56	+ 1·89
10·00	3·51	2·00	1·95	1·92	2·09	2·01	+ 41		+ 5·0	+ 1·58	
10·00	3·94	2·00	1·96	1·88	2·08	2·01	+ 38		+ 10·0	+ 2·54	

wertigkeit des Kations weiter nach rechts gerückt, und schliesslich bei dem dreiwertigen $Co(NH_3)_6$ liegt er fast genau im Neutralpunkt[1]).

Die isoelektrischen Punkte liegen nach unsern Versuchen bei chromierter Gelatine in $^1/_{100}$-norm. Lösungen des Anions etwa bei folgenden H-Ionenkonzentrationen:

$K_3Fe(CN)_6$	?
Na_2SO_4	$10^{-3.6}$
$Na_2C_2O_4$	$10^{-4.0}$
$NaCl$ und KCl	$10^{-4.3}$
$BaCl_2$	$10^{-4.8}$
$Co(NH_3)_6Cl_3$	$10^{-7.0}$

Zu ganz übereinstimmenden Resultaten führten die in der ersten Arbeit veröffentlichten Versuche über die Abhängigkeit der Neutralitätsstörung von der Natur der Salze; nur konnten hier wegen der leichtern Technik sehr viel mehr Salze untersucht werden. Die Alkalibildung fand bei fast allen Diaphragmenmaterialien und bei den meisten Neutralsalzen auf der Anodenseite statt, die Säurebildung auf der Kathodenseite. Die Störung war aber am grössten bei einwertigen Kationen in Verbindung mit mehrwertigen Anionen. Mit der Abnahme der Wertigkeit des Anions und der Zunahme der Wertigkeit des Kations nahm sie mehr und mehr ab. Bei reiner Gelatine und mehrwertigem Kation im Verein mit einem einwertigen Anion konnte sogar die H-Ionenzunahme von der Kathodenseite auf die Anodenseite hinübergehen.

[1]) Bemerkenswert ist auch, dass im allgemeinen die im Maximum durch die gleiche Elektrizitätsmenge hervorgerufene Konzentrationsänderung mit der Wertigkeit der Anionen steigt, mit der der Kationen sinkt.

Bei den Versuchen über die Neutralitätsstörung war ferner zu konstatieren, dass nicht alle Ionen gleicher Wertigkeit gleiche Effekte herbeiführen, was mit ihrer verschiedenen auch sonst konstatierten Adsorbierbarkeit in gutem Einklang steht.

Für die Wasserbewegung ergeben sich bei allen Versuchen ähnliche Verhältnisse wie bei *NaCl*. Solange die Abnahme der *H*-Ionenkonzentration und der Salzkonzentration auf der Minusseite stattfindet, ist die Wasserbewegung im Sinne des negativen Stroms gerichtet; in derselben Gegend der C_H der Ausgangslösung, in welcher die Konzentrationszunahmen von der positiven auf die negative Seite herübergehen, wechselt auch die Wasserbewegung ihre Richtung und geht nun mit dem positiven Strom. Der Umkehrpunkt der Wasserbewegung fällt aber nach unsern bisherigen Versuchen nicht immer mit dem isoelektrischen Punkt zusammen. Dies müsste aber der Fall sein, wenn die Wasserbewegung nur auf der Ladung des Poreninhalts beruhte. Wahrscheinlich stehen diese Abweichungen mit dem von den Ionen mitgeschleppten Hydratationswasser im Zusammenhang. Wie dies zu verstehen ist, ist bereits in der Einleitung angedeutet. Dadurch, dass in unsern Versuchen stets drei Ionen zugegen sind, wird die Berechnung erheblich erschwert. Da fernerhin die Angaben über die Hydratation der einzelnen Ionen[1]) nicht unwesentlich voneinander abweichen, so haben wir von einer Auswertung unserer Befunde nach dieser Rich-

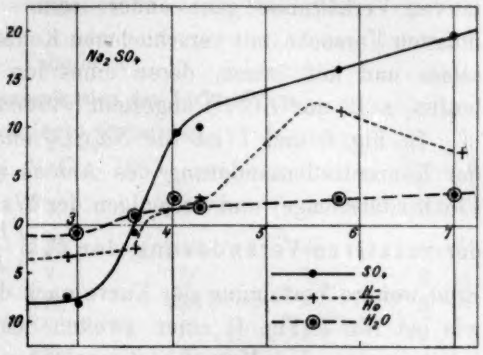


Fig. 6.

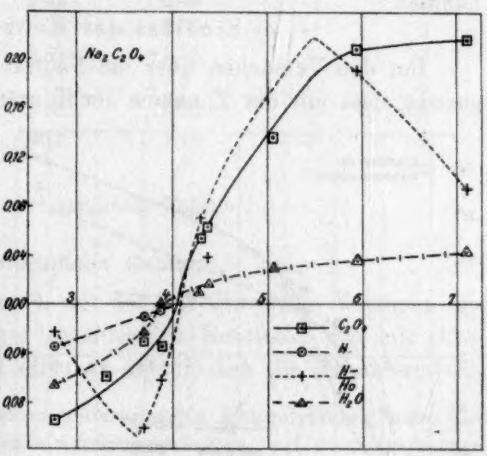


Fig. 7.

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 409 (1913).

tung hin abgesehen und verweisen nur auf die Fig. 3, 5, 6 und 7 ($NaCl$, $BaCl_2$, Na_2SO_4 und $Na_2C_2O_4$) und auf die Tabellen.

Dass die Hydratation der Ionen aber nicht die einzige Ursache der Wasserbewegung ist, und dass neben ihr die Ladung des ganzen Poreninhalts mit eine Rolle spielt, lässt sich schon nach den bisherigen Resultaten als wahrscheinlich hinstellen. Es müssten sonst die quantitativen Verhältnisse ganz andere sein. — Für die genauere Analyse müssten Versuche mit verschiedenen Konzentrationen desselben Neutralsalzes und mit Salzen, deren eines Ion eine sehr grosse Hydratation besitzt, z. B. mit $LiCl$[1]) angestellt werden.

In Fig. 6 und 7 ist für Na_2SO_4 und $Na_2C_2O_4$ ausser der Kurve der Konzentrationsänderung des Anions (bezogen auf die Einheit der Elektrizitätsmenge) und derjenigen der Wasserbewegung auch die Kurve der relativen Veränderung der C_H $\left(\frac{H_-}{H_0}\right)$ eingetragen (vgl. S. 613). Eine weitere Verfolgung der Kurve nach der alkalischen Seite hin würde wie bei $NaCl$ (Fig. 4) einen zweiten Schnittpunkt mit der Abszissenachse ergeben. Das Maximum der relativen Zunahme liegt zwischen 10^{-5} und 10^{-6}, ist also wie der isoelektrische Punkt gegenüber $NaCl$ nach der sauren Seite hin verschoben. Bei $Na_2C_2O_4$ zeigt die Kurve auch — wie bei $NaCl$ (Fig. 4) — ein deutliches Maximum der relativen Abnahme.

c) Einfluss der Konzentration.

Bei den Versuchen über die Neutralitätsstörung hatten wir bereits gezeigt, dass mit der Zunahme der Konzentration die zur Hervorrufung der gleichen Störung nötigen Elektrizitätsmengen wachsen. Die Ursache der Erscheinung ist darin zu suchen, dass mit dem Steigen der Konzentration eine zunehmende Menge der adsorbierbaren Ionen frei im Innern der Poren beweglich bleibt. Dementsprechend finden wir bei unsern quantitativen Versuchen an $NaCl$, dass die Konzentrationsänderungen bezogen auf gleiche Elektrizitätsmengen mit dem

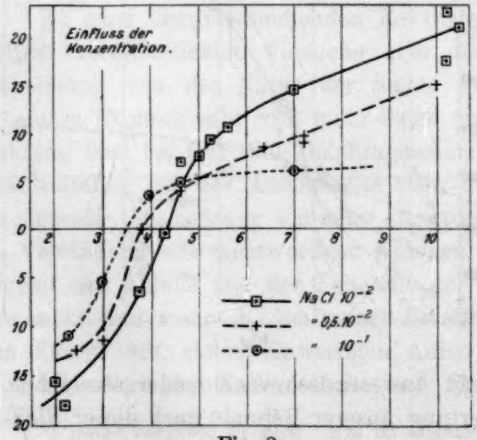


Fig. 8.

[1]) Riesenfeld u. Reinhold, Zeitschr. f. physik. Chemie 66 (1909).

Steigen der Anfangskonzentration des Neutralsalzes geringer werden (Fig. 8 und Tabelle 9). Bemerkenswert ist, dass sich auch die Lage des Indifferenzpunkts verändert und wenigstens bei *NaCl* mit dem Steigen der Konzentration nach links rückt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei andern Salzen eine entgegengesetzte Verschiebung gefunden wird. Von der Wasserbewegung konnte bei den höheren Konzentrationen nur die Richtung bestimmt werden, da durch die bald einsetzende Gasentwicklung die Messung illusorisch wurde.

Tabelle 9.

Einfluss der Konzentration des Elektrolyten.

Chromierte Gelatine.

a) *NaCl.* 10^{-1}.

P_0	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$	P_+	P_-	w	N
2·39	− 110	2·36	2·46	−	3
2·94	− 55	?	?	?	2
3·93	+ 36	3·21	4·36	+	3
4·62	+ 48	?	?	+	2
7·03	+ 60	7·19	6·98	+	4

b) *NaCl.* $0{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$.

P_0	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$	P_+	P_-	w	N
2·46	− 124	2·42	2·49	−	3
3·05	− 116	3·02	3·09	−	2
3·79	0	3·83	3·73	+	2
4·59	+ 42	?	?	+	3
6·34	+ 85	6·56	6·23	+	2
7·20	+ 86	7·21	7·16	+	2
10·5	+ 156	?	?	+	2

(Für *NaCl* 10^{-2} vergleiche Tabelle 1.)

2. Gewöhnliche Gelatine.

Mit gewöhnlicher Gelatine[1]), mit der wir die ersten Versuche anstellten, erhielten wir weniger regelmässige Resultate, wie mit chromierter Gelatine. Dies beruht offenbar darauf, dass die chromierte Ge-

[1]) Die mehrere Tage mit der zu untersuchenden Elektrolytlösung unter Zusatz von Thymol dialysierte Gelatine wurde geschmolzen, auf einen bestimmten Prozentgehalt an Gelatine gebracht und in dünner Schicht in eine Schale mit flachem Boden gegossen. In diese Lösung wurde vor dem Erstarren der Ansatz *D* des Rohrs *B* bis zur Berührung mit dem Boden eingetaucht. Nach dem Erstarren wurde durch vorsichtiges Verschieben das Rohr mit dem darin befindlichen Diaphragma herausgenommen.

latine sehr wenig quillt, während die gewöhnliche Gelatine aus der Elektrolytlösung je nach der Reaktion derselben mehr oder weniger Wasser aufnimmt. Wir beschränkten uns daher auf Versuche über den Einfluss eines grössern oder geringern Gehalts des Diaphragmas an Gelatine, den man aber nur bei saurer und neutraler Reaktion in weitern Grenzen variieren kann.

Die nicht sehr zahlreichen Versuche (Tabelle 10) ergeben, dass bei gleicher C_H der Ausgangslösung aber verschiedenem Gelatinegehalt des Diaphragmas sowohl die Grösse der Konzentrationsänderung wie auch die der Wasserbewegung verschieden ist. Bei grösserem Gelatinegehalt wurde stets die Konzentrationsänderung (des Anions) wesentlich grösser gefunden wie bei geringerem Gelatinegehalt. Die Wasserbewegung scheint durch die Dichtigkeit des Diaphragmas eher im umgekehrten Verhältnis beeinflusst zu werden. (Vgl. Versuchsgruppe 1 u. 2 und 4 u. 5 der Tabelle 10.)

Tabelle 10.

Gelatine.

$NaCl + HCl$ und $NaCl + NaOH$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
P_0	% Gelatine	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$	P_+	P_-	$\frac{w}{e}$	N
3·00	5·2	4·66	2·22	2·24	2·46	2·04	2·21	− 70	—	—	− 7·0	3
3·00	3·0	9·77	2·20	2·25	2·43	2·02	2·18	− 57	2·79	3·30	− 8·8	4
6·3	6·4	7·29	2·00	1·99	1·90	2·18	2·01	+ 34	6·38	6·21	+ 7·7	2
7·0	8·0	4·61	2·00	1·98	1·65	2·42	2·00	+ 133	7·14	6·60	+ 4·7	2
7·05	3	4·76	2·00	1·99	1·91	2·12	2·02	+ 36	—	—	+ 5·7	5
10·5	2·5	5·03	2·05	2·03	1·84	2·31	2·07	+ 74	—	—	+ 16·7	5

Mit Gelatine wurden auch zahlreiche Streifen- und U-Rohrversuche angestellt. Soweit diese organische Farbstoffe betreffen, werden sie in einem besondern Kapitel behandelt. Hier seien nur die Versuche an anorganischen Salzen, Säuren und Basen mitgeteilt, die durchweg im Sinne der auftretenden Veränderungen mit den beschriebenen quantitativen Versuchen übereinstimmen.

Bei saurer Reaktion des Systems (z. B. $H_2SO_4 . 10^{-3}$, $HCl . 10^{-3}$, $NaCl . 10^{-2}$ mit H_2CO_3 gesättigt, $NaCl . 10^{-2}$ in $HCl . 10^{-3}$ oder $BaCl_2 . 10^{-2}$ in $HCl . 10^{-3}$) konnte durchweg durch nachträgliche Färbung der vor der Durchströmung mit der Lösung ins Verteilungsgleichgewicht gebrachten Streifen eine H-Ionenzunahme in der Gelatine an der Plusgrenze und eine Abnahme an der Minusgrenze festgestellt

werden (Abnahme der Färbbarkeit in basischen Farbstoffen bei Plus, Zunahme derselben bei Minus). Ferner trat hierbei an der Plusgrenze eine starke Quellung der Gelatine, an der Minusgrenze eine Entquellung ein. Bei neutraler Reaktion ($NaCl.10^{-2}$, $BaCl_2.10^{-2}$ oder $Na_2SO_4.10^{-3}$) trat eine Verminderung der C_H auf der Plusseite und eine Zunahme auf der Minusseite in Erscheinung (Zunahme der Färbbarkeit in basischen Farbstoffen bei Plus, Abnahme derselben bei Minus).

Bei alkalischer Reaktion ($NaOH.10^{-3}$, $NaCl.10^{-2}+NaOH.10^{-3}$ oder $BaCl_2.10^{-2}+BaOH.10^{-3}$) trat die Zunahme der C_H wieder (wie in saurer Lösung) an der Plusgrenze, die Abnahme an der Minusgrenze auf. Das gleiche Resultat wurde in U-Rohrversuchen (nachträgliche Färbung der Gelatine) erzielt. Die Umkehr der Konzentrationsänderung in bezug auf die H-Ionen lässt sich also leicht zeigen.

Bei Auswahl geeigneter Ionen gelingt dasselbe auch für das Neutralsalz, z. B. bei $BaCl_2$ (Einlegen der durchströmten Streifen in $AgNO_3$, bzw. H_2SO_4). In saurer Lösung ($BaCl_2.10^{-2}$ in $HCl.10^{-3}$) zeigt sich an der Plusgrenze ausser der Zunahme von H auch eine deutliche Zunahme von Cl und Ba, an der Minusgrenze eine Abnahme aller drei Elemente. In neutraler Lösung und noch mehr in alkalischer Lösung ($BaCl_2.10^{-2}$ in $BaOH.10^{-3}$) tritt die Zunahme von Cl und Ba statt auf der Plusseite auf der Minusseite auf.

Bemerkenswert ist auch der Unterschied in der Speicherung der Ionen je nach der Reaktion der Lösung. In saurer Lösung speichert die Gelatine viel H, viel Cl und wenig Ba, dagegen in alkalischer Lösung neben viel OH, viel Ba und wenig Cl. Ähnliche Verhältnisse sind von andern Adsorptionsversuchen her bekannt.

Sehr deutliche Konzentrationsänderungen wurden in U-Rohrversuchen und Streifenversuchen auch bei $CuSO_4$ und K_3FeCy_6 beobachtet.

Das Verfahren mit U-Rohrversuchen eignet sich auch dazu, um den Einfluss des Kolloidzustands festzustellen: Von zwei hintereinander geschalteten Rohren wurde das eine bis zum Schmelzen der Gelatine[1]) erwärmt, und dann wurden beide durchströmt. Nach dem Erkalten wurde die Gelatine in beiden Rohren auf die C_H gefärbt. In der festen Gelatine waren die Konzentrationsänderungen stets sehr deutlich, in der vorher geschmolzenen waren Veränderungen weder bei

[1]) Da das Verteilungsgleichgewicht sich mit der Temperatur ändert, wurde die Gelatine für jedes der beiden Versuchsrohre durch Dialyse bei der betreffenden Temperatur mit der Lösung ins Gleichgewicht gebracht.

saurem und neutralem, noch bei alkalischem System wahrzunehmen. Dasselbe Resultat zeigte sich bei Versuchen mit Farbstoffen. Hier konnten eventuell auftretende Veränderungen direkt beobachtet werden. Entweder fehlten die Konzentrationsänderungen bei der geschmolzenen Gelatine ganz, oder sie waren gegenüber dem Kontrollrohr mit starrer Gelatine ganz minimal. Vielleicht beruhten sie in diesem Fall auf ungenügendem Verteilungsgleichgewicht, da diese kleinen Veränderungen meist nicht symmetrisch waren. Das Auftreten von Konzentrationsänderungen ist also an den Gelzustand gebunden oder wird zum mindesten sehr bedeutend durch denselben gefördert.

3. Schweinsblase[1]).

Eine grössere Versuchsreihe an $NaCl$ bei verschiedener C_H der Ausgangslösung führte zu einer recht regelmässigen Kurve (Fig. 9, Tabelle 11). Die Kurve der Veränderung der C_{Cl} (ausgezogene Kurve) zeigt einen deutlich S-förmigen Verlauf. Der Schnittpunkt mit der Abszissenachse liegt bei einer C_H von ungefähr $10^{-4.2}$. Die Wasserbewegung ist verhältnismässig gross. Die Kurve derselben schneidet die Abszissenachse deutlich vor der Kurve der Änderung der C_{Cl}, wie dies theoretisch wahrscheinlich ist. Während nach der alkalischen Seite hin die Kurve der Wasserbewegung, wie die der C_{Cl}-Änderung deutlich eine S-Krümmung zeigt, ist die Neigung, der Abszissenachse parallel zu werden, innerhalb des Beobachtungsbereichs auf der sauren Seite nur gering. Es ist zu vermuten, dass dies bei weiterer Verfolgung des Versuchs nach der sauren Seite hin in Erscheinung treten würde.

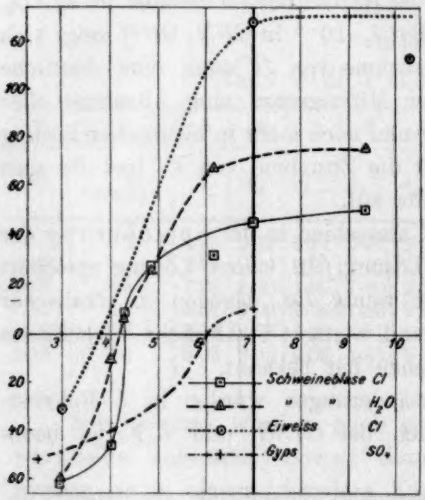


Fig. 9.

Von andern Salzen wurde nur noch $Co(NH_3)_6Cl_3$ untersucht, und zwar nur bei neutraler Lösung. Die Wasserbewegung war minimal,

[1]) Ein Stück getrocknete Schweinsblase wurde auf das Ende des Rohrs B aufgebunden, nachdem es vorher mit der Elektrolytlösung längere Zeit unter Thymolzusatz dialysiert war.

Tabelle 11.

Schweinsblase.

NaCl.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$	$\frac{w}{e}$	N
2·98	5·74	2·00	2·00	2·24	1·78	1·99	− 62	− 60·5	2
3·99	5·28	2·00	2·00	2·15	1·83	1·98	− 46	− 11·1	2
4·30	6·36	2·00	2·00	1·97	2·05	2·00	+ 9	+ 6·1	2
4·85	6·24	2·00	2·03	1·89	2·11	2·03	+ 27	+ 25·6	1
6·17	5·82	2·00	2·00	1·89	2·07	2·00	+ 31	+ 67·0	2
7·00	5·82	2·00	2·00	1·83	2·17	2·00	+ 45	+ 66·8	2
9·34	6·00	2·00	2·00	1·83	2·21	2·02	+ 49	+ 75·0	2

$Co[NH_3]_6Cl_3$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$	$\frac{w}{e}$	N
7·00	6·77	2·00	2·00	2·03	1·98	2·00	− 4	− 0·67	2

die Konzentrationsänderung sehr gering und die Zunahme noch auf der Kathodenseite gelegen, ein Zeichen, dass hier der Indifferenzpunkt nahe dem Neutralpunkt, aber eher nach der alkalischen Seite hin als nach der sauren Seite zu gelegen ist. Es scheint also im Einklang mit unsern Versuchen über die Neutralitätsstörung der isoelektrische Punkt bei Schweinsblase für Hexaminkobaltchlorid etwas weiter nach der alkalischen Seite zu gelegen zu sein wie bei chromierter Gelatine.

4. Eiereiweiss.

Hier wurde nur ein orientierender Versuch an *NaCl* angestellt. Die Tabelle 12 (siehe auch die punktierte Kurve in Fig. 9) zeigt deutlich, dass auch hier ein Umschlag der Wasserbewegung und der Konzen-

Tabelle 12.

Eiereiweiss.

NaCl, HCl.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$	w	$\frac{w}{e}$	N
3·01	5·88	2·00	2·05	2·13	1·90	2·00	− 31	− 12·7	− 2·16	3
7·00	4·01	2·00	1·98	1·69	2·36	2·00	+ 128	+ 180	+ 45	3
9·86	6·00	2·00	2·00	1·60	2·48	2·06	+ 113	+ 312	+ 52	3

trationsänderung eintritt. Die Lage des isoelektrischen Punktes ist bei der geringen Anzahl der Versuche nicht genau anzugeben; er liegt aber wohl weiter nach der sauren Seite hin, als dies bei Gelatine und Schweinsblase der Fall ist.

Streifenversuche (mit dem Mikrotom geschnittene und gewaschene Streifen von koagulierten Hühnereiweiss) ergaben genau die gleichen Resultate, wie sie oben für Gelatine beschrieben sind.

5. Gips.

Von anorganischen Materialien mussten Tonplatten von vornherein ausscheiden, da bei dem stets vorhandenen Gehalt an $CaCO_3$ kein Verteilungsgleichgewicht bei saurer Lösung zu erreichen ist. Die meisten von Perrin angewandten Substanzen konnten wir nicht in eine für unsere Versuche geeignete Form bringen. Dagegen gelang es uns, an Gips[1]) einige orientierende Versuche anzustellen, welche nur den Zweck hatten, zu sehen, ob eine Konzentrationsänderung stattfindet, und ob dieselbe umkehrbar ist. In der Tat ist dies der Fall. Bei $^1/_{100}$-norm. H_2SO_4 lag die Konzentrationsabnahme auf der negativen Seite des Diaphragmas und war ziemlich beträchtlich. Die Wasserbewegung war gross und von Minus nach Plus gerichtet. Bei neutraler Lösung von $CaSO_4$ trat beim Minuspol eine stets deutliche, wenn auch nicht grosse Konzentrationszunahme ein, und die Wasserbewegung war zwar gering, aber sicher von Plus nach Minus gerichtet (Tabelle 13 und —·— Kurve

Tabelle 13.

Gipsdiaphragmen.

1	2	3	4	5	6	7	8		9	10	
	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4+}	$\frac{Zm.\,10^3}{e}$		w	$\frac{w}{e}$	
H_2SO_4 10^{-2}	19·92	2·00	2·50	2·98	1·72	1·93	− 48		− 370	− 180	
mit $CaSO_4$	18·24	2·00	2·55	2·73	1·48	2·24	− 53	− 52	?		
gesättigt	17·28	2·00	2·13	2·75	1·54	1·83	− 54		?		
H_2O mit	10·86	2·87	2·86	2·85	2·90	2·86	+ 3		+ 1·0	+ 0·1	
$CaSO_4$	11·15	2·87	2·85	2·79	3·01	2·85	+ 15	+ 10	+ 1·5	+ 0·1	+ 0·2
gesättigt	15·39	3·00	3·00	2·95	3·21	2·84	+ 12		+ 5·0	+ 0·3	

[1]) Der mit Wasser angerührte Gips wurde in dünner Schicht auf ein geöltes Papier gegossen. Vor dem vollkommenen Erstarren wurden mit einem Korkbohrer Scheiben von geeigneter Grösse ausgestochen und diese getrocknet. Die Scheiben wurden nach dem Aufkitten auf das Ende D des Apparates (mittels Siegellack) mehrere Tage mit gesättigter $CaSO_4$-Lösung ausgewaschen, bzw. mit H_2SO_4 in gesättigter $CaSO_4$-Lösung.

in Fig. 9). Auf die alkalische Seite konnten wir die Versuche nicht ausdehnen, da die dünnen Diaphragmen zerfielen. Eine genauere Festlegung des isoelektrischen Punktes musste wegen technischer Schwierigkeiten unterbleiben.

6. Kollodium, Cellon, Kohle und Holz.

Ganz anders als bei den bisher betrachteten Diaphragmenmaterialien lagen die Verhältnisse bei Kollodium, Cellon (Acetylcellulose), Retortenkohle und Holzplättchen. Auch hier waren zwar zum Teil sehr grosse Änderungen der Konzentration des Anions und des Wasserstoffs und deutliche Wasserbewegungen festzustellen, es gelang aber nicht, die Richtung derselben durch Veränderung der C_H der Ausgangslösung umzukehren. Die Zunahme des Neutralsalzes wie die der H-Ionen fand stets an der Minusseite des Diaphragmas statt. Die Wasserbewegung ging immer mit dem positiven Strom, gleichgültig ob die Reaktion sauer, neutral oder alkalisch war (Tabelle 14 bis 17).

Tabelle 14.

Kollodium.

NaCl.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$	w	$\frac{w}{e}$	N
2·85	3·14	2·00	1·95	1·79	2·30	2·6	+ 128	?		2
4·30	4·4	2·00	2·02	1·84	2·16	2·02	+ 55	+ 5·3	+ 1·2	3
7·01 [1]	3·9	2·00	1·95	1·64	2·45	2·03	+ 242	+ 21	+ 5·3	3
8·98 [2]	1·75	2·00	2·00	1·69	2·41	2·03	+ 309	+ 30·3	+ 17·3	3
10·57 [1]	4·20	2·00	1·99	1·74	2·26	2·06	+ 93	+ 24·3	+ 5·8	2

Cellon.

HCl, NaCl.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$	w	$\frac{w}{e}$	N
2·99 [3]	4·78	2·00	2·00	1·66	2·35	2·00	+ 11·0	+ 0·4	+ 0·1	2
7·00 [4]	1·63	2·00	2·00	1·66	2·35	2·00	+ 27·5	+ 23	14·1	2

[1]) Zum Teil 20′ (wie sonst), z. T. nur 10′ durchströmt u. auf 20′ umgerechnet.
[2]) 10′ durchströmt.
[3]) 20′ durchströmt.
[4]) 10′ durchströmt.

Tabelle 15.

Kollodium auf Seide.

NaCl.

1	2	3	4	5	6	7	8		9	10	11	12	
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$		P_+	P_-	w	$\frac{w}{e}$	
2·80	4·03	2·00	1·97	1·66	2·48	2·10	+ 140		?	2·65	+ 42·0	+ 10·4	
2·85	3·53	2·00	2·00	1·64	2·48	2·07	+ 170		2·97	2·75	?		
3·05	3·60	2·09	2·11	1·99	2·19	2·08	+ 42	+ 45	3·15	2·95	+ 45·0	+ 12·5	+ 8·7
3·05	3·64	2·09	2·10	1·98	2·20	2·10	+ 47		—	—	+ 17·5	+ 4·8	
6·85	3·02	2·00	2·00	1·85	2·16	2·03	+ 79	+ 70	?	6·35	+ 12·5	+ 4·1	+ 3·6
6·85	3·81	2·00	2·01	1·86	2·16	2·05	+ 62		?	6·30	+ 12·0	+ 3·1	
10·80	4·72	1·86	1·76	1·26	2·91	2·03	+ 267		—	—	?	?	

$BaCl_2$.

1	2	3	4	5	6	7	8		9	10	11	12	
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$		P_+	P_-	w	$\frac{w}{e}$	
2·62	3·73	2·22	2·12	2·10	2·46	2·19	+ 72	+ 76	2·63	2·60	+ 26·0	+ 7·0	+ 10·0
2·62	3·84	2·22	2·15	2·00	2·40	2·27	+ 80		2·62	2·61	+ 50·0	+ 13·0	
7·00	3·33	2·00	2·00	1·71	2·33	2·03	+ 148	+ 120	7·05	6·70	+ 1·8	+ 5·4	+ 8·4
7·00	3·92	2·00	2·00	1·81	2·19	2·04	+ 95		7·35	6·14	?		
7·07	3·30	2·00	1·99	1·73	2·29	2·08	+ 136		?	6·16	+ 25·0	+ 7·9	
7·07	3·44	2·00	1·97	1·80	2·22	1·98	+ 93		—	—	+ 41·4	+ 12·0	
10·75	4·63	2·00	1·97	1·85	2·20	2·03	+ 56	+ 54	—	—	+ 63·5	+ 13·7	+ 20·8
10·75	5·07	2·00	1·95	1·86	2·14	2·03	+ 43		—	—	?		
10·75	4·52	2·00	2·00	1·81	2·17	2·05	+ 62		—	—	+ 132·0	+ 28·0	

Tabelle 16.

Kohle.

HCl, NaCl.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$	N
2·00	9·58	2·00	2·00	1·98	2·03	2·00	+ 3	1
2·92 [1])	3·32	2·00	1·90	1·53	2·45	2·15	+ 219	2
7·00	6·94	2·00	1·65	1·54	2·63	2·31	+ 120	2
10·0 [1])	3·25	2·00	2·00	1·60	2·50	2·20	+ 212	1

Unterschiede in der Grösse aller drei Veränderungen traten allerdings bei Veränderung der C_H hervor; diese waren aber nicht sehr regelmässig. Im allgemeinen waren die Ausschläge bei stark saurer Reaktion am geringsten, stiegen dann an, wurden am Neutralpunkt wieder

[1]) 10′ durchströmt, sonst 20′.

Tabelle 17.

Holz.

HCl, NaCl.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
P_0	e	c_0	c_{1+}	c_{2+}	c_{3-}	c_{4-}	$\frac{Zm \cdot 10^3}{e}$	N
3·00	6·14	2·00	1·99	1·79	2·29	2·03	+ 59	2
7·00	4·35	2·00	1·93	1·57	2·46	2·12	+ 156	2

geringer, um auf der alkalischen Seite noch einmal grösser zu werden. Auch bei Versuchen mit hohen Säurekonzentrationen (bis zu 1-normal) konnte ein Umschlag nicht herbeigeführt werden. Im besten Fall wurden die Konzentrationsänderungen unmerklich; die Zunahme ging aber nie auf die positive Seite über.

Es macht daher den Eindruck, als ob die genannten Diaphragmenmaterialien nicht vollkommen umladbar wären und höchstens ihre Eigenladung (negative Ladung der unbeweglichen Wandschicht der Poren) bei grossem *H*-Ionengehalt verlieren können. Dass eine Beeinflussung der Ladung auch bei diesen Materialien durch die Ionen der Lösung möglich ist, ging, wenigstens für Kollodium, schon aus den früher mitgeteilten Versuchen über die Neutralitätsstörung hervor.

7. Versuche an organischen Farbstoffen.

An organischen Farbstoffen[1]) wurden zahlreiche Streifen- und *U*-Rohrversuche ausgeführt, welche nach verschiedenen Richtungen hin von Interesse sind. Als Diaphragmenmaterial diente meist Gelatine in einigen besonders erwähnten Fällen Agar-Agar, geronnenes Hühnereiweiss usw.

[1]) Die untersuchten Farbstoffe wurden uns von den betreffenden Fabriken bereitwilligst zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen. Die meisten derselben lagen in sogenannten technisch reinen Präparaten vor, d. h. sie enthalten ausser dem Farbstoff (bei den sauren Farbstoffen meist die *Na*-Salze, bei den basischen meist die *Cl*-Salze) mehrere Prozent Neutralsalz. Einige Farbstoffe (Prikrinsäure, Toluidinblau, Methylenblau usw.) wurden uns in analysenreinen Präparaten zur Verfügung gestellt, einige andere wurden durch Umkristallisieren gereinigt. Ein Unterschied zwischen den reinen und den technisch reinen Präparaten trat nicht hervor. Qualitativ wurde auch dadurch nichts geändert, dass der Farbstofflösung eine mehr oder weniger grosse Menge Neutralsalz (*NaCl* oder Na_2SO_4) zugefügt wurde, nur waren die Stromstärken entsprechend grösser, bei welchen die Veränderungen eintraten. Die Konzentrationen der Lösungen waren je nach der Färbekraft der Farbstoffe sehr verschieden. Sie schwankten zwischen $^1/_{500}$-norm. (Pikrinsäure) und $^1/_{10\,000}$-norm. (Toluidinblau).

1. **Neutrale Lösung** (Lösung des Farbstoffs in destilliertem Wasser).

a) Saure Farbstoffe.

Untersucht wurden folgende Farbstoffe:

Pikrinsaures Natrium (3)[1]), Bordeaux *R* (70), Kongorot (219), Rubin *S* (434), Bleu de Lyon (452), Uranin (487), Eosin gelblich (489), Thiocarmin *R* (591), Indochromogen (594) und Nigrosin wasserlöslich (634)[2]).

Ausnahmslos trat bei allen diesen Farbstoffen an der Plusgrenze in der Gelatine wie in der freien Flüssigkeit schon nach einer Durchströmung von wenigen Minuten (100 Volt Spannung) eine deutliche Aufhellung an der Plusgrenze und eine Verdunklung an der Minusgrenze auf. Bei den Streifenversuchen ist oft an der Plusgrenze ein fast vollkommen farbstofffreier Hof, an der Minusgrenze ein sehr dunkler Hof zu sehen[3]).

b) Basische Farbstoffe.

Bei diesen ist das Resultat nicht einheitlich, obwohl alle untersuchten Substanzen kataphoretisch zur Kathode hingeführt werden. Bei der einen, grössern Gruppe fällt der objektive Befund wie bei sauren Farbstoffen aus, d. h. Abnahme der Konzentration an der Plusgrenze und Zunahme an der Minusgrenze, allerdings mit der Einschränkung, dass häufig am Rande des hellen Hofes bei Plus eine mehr oder weniger deutliche Verdunklung sichtbar ist, und der dunkle Hof bei Minus von einer geringen Aufhellung umgeben ist. Es erscheint nicht ganz ausgeschlossen, dass es sich hierbei um den Effekt sekundärer Kathoden, bzw. Anoden handelt, deswegen, weil derselbe Effekt in Rohrversuchen ausbleibt, und hier das reine Bild zutage tritt. Es war dies bei folgenden Farbstoffen der Fall:

Chrysoidin (17), Auramin (401), Methylgrün (455), Acridinrot 3*B* (470), Capriblau (556), Thionin, Methylenazur, Methylenblau (588), Methylengrün (589), Thyoninblau (590), Toluidinblau (592), Neumethylenblau (593), Baslerblau (606), Safranin *T* (611), Mauvein (625) (?).

Bei folgenden basischen Farbstoffen trat der entgegengesetzte Effekt ein, d. h. Verdunklung bei Plus und Aufhellung bei Minus:

[1]) Die Zahlen in Klammern entsprechen den Nummern in den Tabellen von Schulz und Julius. 4. Aufl. 1902.

[2]) Bei allen diesen Farbstoffen verhält sich der gefärbte Anteil wie ein Anion, d. h. eine mit einer sehr verdünnten Neutralsalzlösung im *U*-Rohr überschichtete Farblösung verschiebt sich bei Anlegung eines Potentialgefälles gegen die Anode.

[3]) Solche Streifen lassen sich mit geeigneten Mitteln entwässern, trocknen und aufbewahren.

Bismarckbraun (209), Vesuvin *B* (213), Malachitgrün (Chlorid und Oxalat) (403), Acridinorange (505), Ledergelb (508), Nilblau 2*B* (581). Der Effekt war entweder ganz rein, oder es trat auch hier Hofbildung zutage.

2. Saure und alkalische Lösung.

Farbstofflösungen von der oben angegebenen Konzentration wurde entweder so viel *NaOH* oder *HCl* zugesetzt, dass die Lösung in bezug auf *H* oder *OH* $^1/_{5000}$- bis $^1/_{1000}$-norm. war. Bei Pikrinsäure wurde als saure Lösung die freie Säure verwendet. In den sauren Lösungen der sauren Farbstoffe nimmt, wie bekannt (Hofmeister, Spiro, Bethe, Pelet-Jolivet u. a.), das Gel mehr Farbstoff auf als in neutralen Lösungen, in alkalischen Lösungen weniger. Umgekehrt ist es bei basischen Farbstoffen. Unangenehm macht sich der Umstand bemerkbar, dass bei sehr vielen sauren Farbstoffen bei Säurezusatz die freie Säure, bei basischen Farbstoffen bei Alkalizusatz die freie Base (die sich meist weiter verändert) ausfällt. Es sind daher nur wenige Farbstoffe für die Versuche gut geeignet.

a) Saure Farbstoffe.

Am besten geeignet erwies sich Pikrinsäure. Die Lösungen waren $^1/_{500}$-, bzw. $^1/_{1000}$-norm. Bei Anwendung der reinen Säure trat umgekehrt wie bei neutraler Lösung des pikrinsauren Natriums die Konzentrationszunahme an der Plusgrenze, die Abnahme an der Minusgrenze ein. Qualitativ und anscheinend auch quantitativ wurde dasselbe Resultat erzielt, wenn die Lösung durch Zusatz von H_2SO_4 stärker sauer gemacht wurde. Bei teilweiser Absättigung der Pikrinsäure durch *NaOH* blieb zunächst der Effekt der gleiche, um später an Stärke abzunehmen, und schliesslich, wenn etwa $^7/_{10}$ der Pikrinsäure neutralisiert waren, fast ganz auszubleiben. Wenn $^8/_{10}$ der Pikrinsäure neutralisiert waren, so trat qualitativ bereits derselbe Effekt ein, wie in neutraler Lösung.

Ein weiterer Zusatz von Alkali änderte qualitativ nichts, nur war die Zunahme an der Minusgrenze jetzt viel deutlicher, da die Streifen nur wenig Pikrat in alkalischer Lösung annehmen[1]).

[1]) Kolorimetrisch verglichen, ergab sich bei $^1/_{1000}$-n. Lösungen folgendes Resultat:

Lösung, mit welcher die Gelatine im Verteilungsgewicht ist	Dicke der Farbschicht, welche gleich dunkel war, wie die gefärbte Gelatine, in Vielfachen der Gelatineschicht
Pikrinsäure $^1/_{1000}$	24
„ $^1/_{1000}$ halbneutralisiert	13
Pikrinsaures Natrium $^1/_{1000}$	4
„ „ in $\frac{NaOH}{1000}$	0·25

Derselbe Umschlag des Ortes der Konzentrationszunahme von der Minusgrenze in neutraler Lösung zur Plusgrenze in saurer Lösung konnte auch bei Rubin *S* und Bordeaux *R* festgestellt werden.

b) Basische Farbstoffe.

Objektiv ist das Resultat bei diesen dasselbe wie bei den sauren Farbstoffen. In saurer Lösung findet ausnahmslos die Konzentrationszunahme an der Plusgrenze statt (also umgekehrt, wie dies in neutraler Lösung bei der ersten Gruppe der basischen Farbstoffe der Fall war). Die Bilder sind stets sehr klar, da die Färbung der nichtdurchströmten Streifen weit geringer ist als in neutraler Lösung (Toluidinblau, Methylenblau, Baslerblau und Capriblau). In schwachalkalischer Lösung ist der Effekt wie in neutraler Lösung, nur tritt die oben erwähnte Hofbildung weniger zutage.

Bei den basischen Farbstoffen der zweiten Gruppe, welche schon bei Lösung in neutralem Wasser dasselbe Bild ergaben wie die der ersten Gruppe in saurer Lösung, wurde durch Säurezusatz hierin nichts geändert, dagegen wurde stets schon bei sehr schwachalkalischer Lösung ein Umschlag beobachtet, so dass jetzt, wie bei den Farbstoffen der ersten Gruppe die Zunahme der Konzentrationsänderung an der Kathodengrenze lag. Alle diese Farbstoffe färben Gelatine in neutraler Lösung verhältnismässig viel weniger als die der ersten Gruppe. In alkalischer Lösung nimmt auch hier die Färbekraft sehr zu. Ob dies Verhalten auf Verunreinigung der Farbstoffe durch Säure beruht, wurde nicht untersucht.

Genau die gleichen Resultate (d. h. Umkehr des Bildes bei saurer Reaktion) wurden mit den wenigen untersuchten organischen Farbstoffen bei koaguliertem Hühnereiweiss und, wenn auch weniger deutlich, an Goldschlägerhäutchen erzielt. In beiden Fällen nahm wie bei Gelatine die Färbbarkeit für basische Farbstoffe in saurer Lösung stark ab, in alkalischer Lösung zu; und umgekehrt für saure Farbstoffe.

Bei Agar-Agar und Celloidin traten ebenfalls deutliche Konzentrationsänderungen in Streifenversuchen zutage. Die Richtung derselben konnte aber ebenso wie in den quantitativen Versuchen mit Neutralsalzen, weder durch Säure-, noch durch Alkalizusatz geändert werden[1]); nur die Grösse der Konzentrationsänderung erfuhr eine wenn auch nicht grosse Veränderung. Im Einklang hiermit erwies sich auch der Einfluss von Säure und Alkali auf die Färbbarkeit dieser Streifen als sehr gering.

[1]) Die Zunahme der Färbung fand stets an der Minusseite, die Abnahme an der Plusseite statt (Pikrinsäure und Toluidinblau).

Die organischen Farbstoffe verhalten sich also den Diaphragmen gegenüber ganz ebenso, wie Lösungen richtiger Elektrolyten. Ob man nun die organischen Farbstoffe als Elektrolyten ansehen kann, ist vielfach diskutiert worden; sehr ausführlich noch vor kurzem von Pelet-Jolivet[1]). Er kommt besonders auf Grund seiner Leitfähigkeitsversuche zu dem Resultat, dass sowohl die meisten basischen, wie auch die meisten sauren Farbstoffe als echte Elektrolyte anzusehen sind. Für die Richtigkeit dieser Anschauung scheint uns zu sprechen, dass sich im Kataphoreseversuch die Farbschicht bei den meisten der von dem einen von uns (Bethe) untersuchten Farbstoffe sowohl in saurer wie in neutraler und alkalischer Lösung in gleicher Richtung bewegt, d. h. bei den sauren Farbstoffen stets zur Anode, bei den basischen zur Kathode. Eine Änderung tritt hierin erst ein, wenn die Farbstoffe anfangen, auszuflocken.

Nimmt man an, dass die untersuchten organischen Farbstoffe sich wirklich wie Elektrolyte verhalten, so wären die an Gelatine und Eiweiss gefundenen Tatsachen auf der Basis unserer bisherigen Annahmen in folgender Weise zu erklären:

In neutraler Lösung gehen die Anionen (bei sauren Farbstoffen das Farbion, bei den basischen Farbstoffen der ersten Gruppe ein anorganisches Ion, z. B. *Cl* oder auch *OH*) in die unbewegte Wandschicht und sind daher relativ verlangsamt. Eine Konzentrationszunahme des Farbstoffs müsste dann an der Minusgrenze stattfinden, gleichgültig, ob er basisch oder sauer ist. Bei alkalischer Lösung nimmt dieser Effekt noch zu. Bei saurer Lösung dagegen wird das Anion beweglich, das Kation unbeweglich, und die Konzentrationszunahme findet nun an der Anodengrenze statt. Die basichen Farbstoffe der zweiten Gruppe, bei welchen die Konzentrationszunahme in neutraler Lösung stets an der Plusseite stattfindet, könnte man vergleichen mit Salzen mehrwertiger Kationen, bei welchen der isoelektrische Punkt gegen die alkalische Seite hin verschoben ist.

Diese Auffassung würde allerdings in einem schroffen Gegensatz zu der sonst üblichen Meinung stehen, dass die organischen Ionen besonders stark adsorbierbar sind. Diese stützt sich unter anderem auf die Tatsache, dass Farbstoffe von Oberflächen stark gespeichert werden und dass bei der Speicherung basischer Farbstoffe häufig eine Spaltung eintritt, so dass die vorher neutrale Lösung freie Säure aufweist[2]). Welches Ion hierbei in die unbewegte Wandschicht eintritt, welches im Poren-

[1]) Die Theorie des Färbeprozesses. Dresden 1910.

[2]) Freundlich, Kapillarchemie. 1909. S. 168.

inhalt verbleibt, ist daraus aber nicht ersichtlich. Die Spaltung in Base und Säure könnte unter Vermittlung der Wasserionen geschehen und von diesen das *OH*-Ion in die Wandschicht, das Farbkation in die umgebende Schicht treten.

Nimmt man diese Vorstellung an, so besteht auch in bezug auf die Absorbierbarkeit bei saurer, neutraler und alkalischer Reaktion, eine vollkommene Parallele mit den Versuchen an Neutralsalzen (stärkere Aufnahme des Salzkations ins Gel in alkalischer Lösung, des Anions in saurer Lösung[1]). Wenn die meisten basischen Farbstoffe in neutraler Lösung stärker gespeichert werden als die sauren Farbstoffe, so könnte dies daran liegen, dass die starken anorganischen Anionen der basischen Farbsalze (bzw. *OH*-Ionen) stärker adsorbiert werden als die schwächern organischen Anionen der sauren Farbstoffe, und dass dementsprechend im erstern Fall mehr von den gefärbten Kationen frei in den Poren festgehalten wird.

Verhielten sich die angewandten Farbstoffe wie umladbare Kolloide, d. h. würde ihre Ladung und Wanderungsrichtung nur durch geladene und an der Oberfläche adsorbierte Ionen (hauptsächlich $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen) bestimmt, so würden sich allerdings die von uns gefundenen Tatsachen ebenfalls erklären lassen. In saurer Lösung und in alkalischer Lösung würden die Farbteilchen das eine Mal durch $H^{\cdot}$-Ionen, das andere Mal durch OH'-Ionen wandständig gemacht, so dass hier eine Ansammlung an der Anodenseite, dort an der Kathodenseite resultieren würde. Diese Erklärung hat aber aus dem Grunde wenig Wahrscheinlichkeit für sich, weil, wie oben gesagt, in dem angewandten Säure- und Alkalibereich eine Umladung weder bei den angewandten sauren, noch bei den basischen Farbstoffen bewirkt werden konnte.

Elektromotorische Kraft von Diaphragmenketten und Strömungsströme.

Wird ein Diaphragma zwischen zwei Salzlösungen von verschiedener Konzentration oder zwei Lösungen von verschiedenem *H*-Ionengehalt eingeschaltet, so müssen Potentialdifferenzen zustande kommen, welche sich von denen der reinen Konzentrationskette unterscheiden werden. Diese Frage ist von Cybulski und Borkowski[2]) und von Gi-

[1]) Die Zunahme der Speicherung basischer Farbstoffe bei Gegenwart von *OH*-Ionen spricht nicht dafür, dass die Speicherung auf Adsorption des Farbions beruht, sondern lässt sich viel besser in der Weise erklären, dass die Farbionen durch wandständig gewordene *OH*-Ionen im Innern der Poren festgehalten werden.

[2]) Bull. de l'Acad. d. scienc. de Cracovie 6, 662 (1903).

rard[1]), wenn auch nicht abschliessend, behandelt worden. Wir haben uns vorläufig mit der Feststellung begnügt, dass zwischen den Polen unseres Apparates nach der Durchströmung eine beträchtliche Potentialdifferenz besteht. Quantitative Bestimmungen der Grösse der Polarisation haben wir noch nicht angestellt.

Wichtiger schien uns die Erörterung der Frage, ob die beim Durchtreten von Flüssigkeit durch kapillare Räume entstehenden Strömungsströme ganz oder teilweise auf dabei auftretende Konzentrationsänderungen zurückzuführen sind[2]). Unsere Versuche hierüber wurden durch den Krieg unterbrochen, der ein weiteres Zusammenarbeiten unmöglich machte. Immerhin geht aus unsern Versuchen schon jetzt hervor, das nachweisbare Konzentrationsänderungen entgegengesetzter Natur zu beiden Seiten einer Membran auftreten, wenn durch dieselbe eine verdünnte Säure-, Salz- oder Alkalilösung hindurchgetrieben wird.

Der Nachweis der Konzentrationsänderungen der *H*-Ionen geschah mittels platinierter Platinelektroden, welche zu beiden Seiten der Membran angebracht waren. Die Flüssigkeit war vorher mit Wasserstoff gesättigt und alle nicht mit Flüssigkeit erfüllten Teile des Apparates mit Wasserstoff gefüllt. Der Nachweis der Chlorkonzentrationsänderungen geschah mit Chlorsilberelektroden. (Es wurden nur Chloride untersucht.) Beide Diaphragmenräume waren durch ein mittels zweier Hähne abschliessbares Rohr verbunden, in dessen Mitte sich eine dritte Elektrode befand. Es konnte so das Potential zwischen beiden Diaphragmenräumen und zwischen jedem dieser Räume und der indifferenten Elektrode gemessen werden. Technisch bereiten diese Versuche verschiedene, noch nicht ganz gehobene Schwierigkeiten, vor allem, was die Konstanz der Resultate anbetrifft.

Die Richtung des Potentials (und damit auch die Richtung der Konzentrationsänderungen) war fast ausnahmslos derart, wie es nach den vorher beschriebenen Versuchen zu erwarten war. Bei der Elektrolyse von *HCl* unter Einschaltung einer Membran aus chromierter Gelatine fanden wir (siehe oben) eine Zunahme der *HCl* auf der Seite der Membran, nach welcher die Wasserbewegung gerichtet war (Plusseite), eine Abnahme auf der Gegenseite. Entprechend trat beim Durchtreiben von *HCl* durch eine Membran von chromierter Gelatine auf der Eintrittsseite des Flüssigkeitsstromes eine Abnahme von Salzsäure, auf der Austrittsseite eine Zunahme derselben ein. Es tritt also gewissermassen die Salzsäure leichter durch die Gelatine hindurch als das Lösungswasser.

Neben der durch die Konzentrationsänderungen hervorgerufenen

[1]) Compt. rend. 1909 u. 1910.

[2]) Ein Problem, welches mit dem aufgeworfenen nahe Verwandtschaft aufweist, ist unter Leitung von Haber durch Cameron und Oettinger behandelt (Philosophical Magazine. Oktober 1909. S. 586). Dort auch weitere Literatur.

Potentialdifferenz scheint, wenigstens bei chromierter Gelatine, keine wesentlich andere Elektrizitätsquelle vorhanden zu sein, da die Potentialdifferenz direkt nach Aufhebung der Druckdifferenz zunächst noch voll fortbesteht und erst allmählich mit dem Diffusionsausgleich auf 0 absinkt. Ob dies bei allen Materialien so ist, erscheint zweifelhaft, da zum Teil Potentialdifferenzen bei Strömungsströmen angegeben wurden, welche ganz ausserordentlich grosse Konzentrationsunterschiede erfordern würden.

Zusammenfassung.

1. Beim Durchtritt des elektrischen Stroms durch eine Elektrolytlösung, in welcher ein poröses Diaphragma (Gelatine, Eiereiweiss, Agar-Agar, Schweinsblase, Kollodium, Holz, Kohle, Gips) eingeschaltet ist, treten zu beiden Seiten des Diaphragmas entgegengesetzte Konzentrationsänderungen aller enthaltenen Ionen ein. Hand in Hand damit geht eine Verschiebung der Wassersäule.

2. Bei allen diesen Materialien ist die Grösse der Konzentrationsänderungen und der Wasserbewegung abhängig von der H-Ionenkonzentration der Ausgangslösung.

3. Bei Kollodium, Holz und Kohle bleibt es bei einer Grössenänderung; die Richtung der Konzentrationsänderung und der Wasserbewegung bleibt immer gleich, und zwar so, dass die Zunahmen auf der Minusseite des Diaphragmas zustande kommen, und der Wasserstrom mit dem positiven Strom geht.

4. Bei allen andern untersuchten Materialien (Gelatine, Eiereiweiss, Schweinsblase und Gips) wird auch die Richtung geändert. Bei hoher C_H nimmt die Konzentration aller Ionen auf der Plusseite der Membran zu, auf der Minusseite ab. Der Wasserstrom geht mit dem negativen Strom. Umgekehrt ist es bei niederer C_H. Die Lage des Indifferenzpunkts ist je nach Art der gegenwärtigen Ionen verschieden. Mehrwertige Anionen verschieben ihn nach der sauren Seite, mehrwertige Kationen nach der alkalischen Seite. In der Regel liegt er aber noch auf der sauren Seite des Neutralpunkts. — Die Zunahme der C_H wechselt bei den Materialien dieser zweiten Art zweimal ihre Richtung.

5. Mit der Zunahme der Neutralsalzkonzentration der Ausgangslösung ($NaCl$) werden die Konzentrationsänderungen (bezogen auf die gleiche Elektrizitätsmenge) geringer, und der Indifferenzpunkt (isoelektrische Punkt) verschiebt sich nach der sauren Seite hin.

6. Mit der Verdichtung des Diaphragmenmaterials (Gelatine verschiedener Konzentration) nimmt die Grösse der Konzentrationsänderungen zu.

7. Organische Farbstoffe verhalten sich in diesen Versuchen wie echte Elektrolyte.

8. Die genannten Effekte werden in der Weise erklärt, dass entweder Anionen oder Kationen in die unbewegte Wandschicht der Porenräume des Diaphragmas gehen und dadurch eine Verminderung ihrer Beweglichkeit erfahren. Das Wasser bewegt sich im Sinne der Ladung der frei beweglichen Ionen. Die Hydratation der Ionen spielt bei der Wasserbewegung eine Rolle. Infolgedessen fällt der Indifferenzpunkt der Wasserbewegung nicht genau mit dem isoelektrischen Punkt zusammen.

9. Aus diesen Vorstellungen heraus werden Gleichungen entwickelt, welche über Richtung und Grösse der zu erwartenden Konzentrationsänderungen Aufschluss geben. Qualitativ ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch vollkommen. Quantitativ wurden bis zu 27 % der berechneten Konzentrationsänderungen bei $^1/_{100}$ Normallösungen gefunden. Bei sehr verdünnten Lösungen, für welche die Gleichungen allein Gültigkeit haben, dürfte die Übereinstimmung grösser sein.

10. Wird eine Elektrolytlösung durch ein Diaphragma hindurchgepresst, so entstehen zu beiden Seiten des Diaphragmas entgegengesetzte Konzentrationsänderungen der enthaltenen Ionen. Diese Konzentrationsänderungen können ganz oder teilweise als Ursache der Strömungsströme angesehen werden.

Physikalisch-chemische Studien am Kupfer. II.

Von

Ernst Cohen und W. D. Helderman.

(Eingegangen am 2. 1. 15.)

1. Wir haben unsere Untersuchungen über die Allotropie des Kupfers nach der in unserer ersten Mitteilung[1]) über diesen Gegenstand beschriebenen Richtung fortgesetzt und wollen nachstehend darüber berichten.

Wie schon damals betont wurde, lagen gewisse Andeutungen vor, dass in diesem Metall mehr als zwei allotrope Modifikationen auftreten. Die dilatometrischen Versuche hatten ergeben (§ 4, I. Mitteilung), dass ein Umwandlungspunkt bei 71·7° vorliegt. Wir verfuhren nun weiter ganz in derselben Art und Weise, wie in unserer zweiten Mitteilung über das Kadmium[2]) beschrieben wurde, um festzustellen, ob eine Änderung der thermischen Vorgeschichte des untersuchten Materials eine Verschiebung der betreffenden Umwandlungstemperatur herbeiführt.

2. Das Präparat, dessen Umwandlungspunkt zu 71·7° bestimmt worden war (§ 6, I. Mitteilung), war nicht mit einem Elektrolyten vorbehandelt worden. Wir entfernten dasselbe aus dem Dilatometer, reinigten es mit Äther und hielten es während einiger Tage in Berührung mit einer Kupfersulfatlösung. Sodann gab dieses Präparat (Cu_{II}) im Dilatometer folgende Ergebnisse:

Tabelle 1.

Temperatur	Versuchsdauer in Stunden	Steigung des Öls in mm	Steigung des Öls in mm pro Stunde
61·7°	1/6	— 78	— 468
74·6	1/6	+ 225	+ 1350
69·6	1/4	— 38	— 152
72·1	1/6	+ 67	+ 402
70·3	1	— 38	— 38
71·6	2/3	+ 84	+ 126
70·8	1/2	+ 13 1/2	+ 27
70·6	1 1/6	— 10	— 8 1/2
70·7	5 1/6	+ 36	+ 7

Der (scheinbare) Umwandlungspunkt liegt nunmehr bei 70·65°.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 419 (1914).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 493 (1915).

3. Es wurde eine grössere Anzahl dilatometrischer Versuche angestellt mit Präparaten, deren thermische Vorgeschichte innerhalb weiter Grenzen verschieden war. Die so gefundenen Umwandlungstemperaturen lagen zwischen 69·2 und 71·7°.

4. Während diese Versuche darauf hindeuteten, dass auch beim Kupfer mehr als zwei allotrope Formen vorliegen, liefern die folgenden Messungen dafür den direkten Beweis:

Es wurde ein Präparat (Cu_{III}) dargestellt durch Mischung eines solchen (Cu_{II}), dessen Umwandlungspunkt 70·65° war mit der gleichen Menge des ursprünglichen Metalls (Kupfer Kahlbaum, Elektrolyt, geraspelt). Letzteres war, wie die Fabrik uns mitteilte, nach der Elektrolyse geschmolzen worden. Das so erhaltene Material Cu_{III} war während 10×24 Stunden bei 50° in Berührung mit Paraffinöl gewesen. Die Ergebnisse der dilatometrischen Messungen findet man in der Tabelle 2 zusammengestellt:

Tabelle 2.

Temperatur	Versuchsdauer in Stunden	Steigung des Öls in mm	Steigung des Öls in mm pro Stunde
68·0°	$2^1/_3$	− 15	− 6
75·0	$1^1/_2$	+ 46	+ 30
72·0	$^5/_6$	+ 14	+ 17
70·0	$5^1/_4$	+ 10	+ 2
69·5	58	+ 243	+ 4
69·5	31	− 36	− 1

Bei konstanter Temperatur (69·5°) ist ein Wechsel in der Bewegungsrichtung des Meniskus eingetreten; es sind somit mehr als zwei Modifikationen des Kupfers gleichzeitig vorhanden.

Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Versuchen Le Verriers[1]) über den Verlauf der spezifischen Wärme des Kupfers als Funktion der Temperatur.

5. Wie ausserordentlich stark die Verzögerungen in der Umwandlung auch hier sein können, zeigte sich an einem unserer Präparate (Cu_{IV}, vgl. § 8 unserer I. Mitteilung): es gelang dort nicht, die Umwandlung in Gang zu bringen, selbst nicht, als wir das Metall mit der Kupfersulfatlösung behandelten. Hierzu ist indes zu bemerken, dass feines Pulver nicht zugegen war, was bei den andern Präparaten wohl der Fall war.

[1]) Vgl. unsere Abhandlung: Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 489 (1915).

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium,
im April 1914.

Berichtigung.

Von

A. Heydweiller.

(Eingegangen am 11. 4. 15.)

Im 89. Bande dieser Zeitschrift, S. 168, schreibt Herr Günther Schulze: „Vor einem Jahre habe ich gezeigt, dass bei Temperaturen über 250° Silber aus geschmolzenem Silbernitrat merklich in gewöhnliches Thüringer Glas hineindiffundiert". Das ist zuerst, wie auch an dieser Stelle festgestellt sei, im Jahre 1908 von Herrn F. Kopfermann[1]) gezeigt worden.

[1]) F. Kopfermann, Über die Elektrolyse des Glases, Inaug.-Diss. Münster (1908), S. 32ff.; auch A. Heydweiller und F. Kopfermann, Ann. d. Phys. 32, 746 (1910).

Rostock, April 1915.

Über die Geschwindigkeit der Selbstveresterung zweibasischer Säuren.

Von

Anton Kailan.

(Eingegangen am 10. 7. 14.)

Gelegentlich der Untersuchung der unter dem Einflusse alkoholischen Chlorwasserstoffs vor sich gehenden Veresterung einer Reihe von zweibasischen Säuren[1]) machte ich die Beobachtung, dass auch ohne Katalysator diese Säuren sich bei 25° noch mit gut messbarer Geschwindigkeit verestern. Ich stellte daher diesbezüglich eine Reihe von Messungen an, deren Resultat zusammen mit dem einiger Leitfähigkeitsbestimmungen nachstehend mitgeteilt werden soll.

A. Leitfähigkeitsmessungen.

Es war von einigem Interesse, auch die Leitfähigkeiten zu messen, welche die hier in bezug auf die Geschwindigkeit ihrer Selbstveresterung untersuchten zweibasischen Säuren in absolutem Alkohol und in wasserhaltiger alkoholischer Lösung zeigten. Diese Messungen wurden bei 25° in dem gleichen Widerstandsgefässe vorgenommen, in dem auch die Leitfähigkeit der alkoholischen Salzsäure gemessen worden war[2]), und zwar wieder wie dort mit je 10 ccm Lösung.

In den nachstehenden Tabellen bedeutet M die Konzentration der Säure in Molen pro Liter bei 25°, μ_v und μ_v' die molekulare Leitfähigkeit in reziproken Ohm ohne und mit Abzug der spezifischen Leitfähigkeit des verwendeten Alkohols.

Um wenigstens einen angenäherten Wert für die Dissociationskonstanten errechnen zu können, wurde das $\mu_v'_\infty$ wie folgt geschätzt: Sieht man von der Oxalsäure ab, so enthalten die hier in Rede stehenden Säuren 11 bis 16 Atome. Für solche Säuren würde nach der Ostwaldschen Regel[3]) die molekulare Grenzleitfähigkeit in wässeriger

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 706 (1913); 87, 619 (1914).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 65 (1914).

[3]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, S. 482, 3. Aufl., 1910.

Lösung bei 25° 377 bis 372 reziproke Ohm betragen. Nimmt man nun an, dass das Verhältnis des Grenzleitvermögens in wässeriger Lösung zu dem in absolut- oder nahezu absolut-alkoholischer bei diesen zweibasischen Säuren in erster Annäherung das gleiche wie bei der Salzsäure ist — bei dem weitaus überwiegenden Anteil der Wasserstoffionen an dem Gesamtleitvermögen wird man dies wohl ohne allzu grossen Fehler tun dürfen — so erhält man für die Grenzleitfähigkeit der hier in Rede stehenden Säuren ungefähr den Wert 61, wenn man für Salzsäure in wässeriger Lösung mit 415, in alkoholischer mit 67 — Partington[1]) extrapoliert 66·5 — rechnet.

Daraus und aus den μ_v' konnte dann der Dissociationsgrad α und die Dissociationskonstante k ermittelt werden. Bei der Oxalsäure wurde mit einem Grenzwerte von 62 reziproken Ohm gerechnet.

Sowohl bei den Leitfähigkeitsmessungen als auch bei den Veresterungsversuchen, die in den nicht mit Sternchen versehenen Tabellen mitgeteilt werden, war der verwendete Alkohol zuerst über Kalk bis zu einem Gehalte von 99·7 bis 99·9 % getrocknet und schliesslich zur völligen Entwässerung mit wenigen Gramm Kahlbaumschen geraspelten Calciums destilliert worden.

Nun haben Goldschmidt und Thuesen[2]) kürzlich nachgewiesen, dass Alkohol durch das Trocknen über käuflichem Calcium mit Ammoniak verunreinigt wird. Da ich aber, wie erwähnt, nur Kahlbaumsches Calcium verwendete, von dem die beiden eben genannten Forscher zeigen konnten, dass es verglichen mit Calcium anderer Provenienz einen sehr geringen Stickstoffgehalt hat, vor allem aber, da ich von Alkohol ausging, der durch Trocknen über Kalk, wie soeben bemerkt, schon nahezu absolut war, somit nur ganz geringe Calciummengen benötigte, konnte der Ammoniakgehalt meines Alkohols auch relativ nur ganz geringfügig sein. Immerhin stellte ich aber auch noch Messungen — sie sind in den mit Sternchen versehenen Tabellen mitgeteilt — mit Alkohol an, der bloss über Kalk getrocknet worden war und eine Dichte von

$$d\,\frac{25{\cdot}11^0}{4^0} = 0{\cdot}78519$$

zeigte, somit noch 0·05 Gewichtsprozente oder 0·022 Mole Wasser im Liter bei 25° enthielt.

Das, wie oben erwähnt, zur Erzielung der Werte für die μ_v' in Abzug gebrachte spezifische Leitvermögen des verwendeten Alkohols

[1]) Journ. Chem. Soc. London **99**, 1419, 1939 (1911).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 30 (1912).

betrug bei dem mit Calcium getrockneten Alkohol ohne Wasserzusatz $2{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$, mit 0·69 Molen Wasser pro Liter $7{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm, bei dem Kalkalkohol ohne Wasserzusatz $2{\cdot}8 \cdot 10^{-7}$, nach Zusatz von 1·38 Molen Wasser pro Liter dagegen $7{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm[1]).

1. Wasserfreie, bzw. wasserarme Lösungen.

Tabelle 1.

Säure	M	μ_v	μ_v'	α	$k \cdot 10^7$
Oxal-	0·200	0·0610	0·0573	0·00096	1·8
	0·100	0·0786	0·0757	0·00122	1·5
	0·050	0·1060	0·1001	0·00163	1·3
	0·025[2])	0·0445	—	—	—
Malon-	0·2098	0·0293	0·0279	0·00046	0·44
	0·1049	0·0392	0·0365	0·00060	0·38
	0·0525	0·0573	0·0518	0·00085	0·38
Wein-	0·2054	0·0112	0·0098	0·00016	0·05
	0·1027	0·0170	0·0141	0·00023	0·06
	0·0514	0·0271	0·0214	0·00035	0·06
Malein-	0·202	0·1776	0·1761	0·00289	16·8
	0·101	0·2397	0·2369	0·00388	14·9
	0·0505	0·3263	0·3205	0·00525	13·9
Fumar-	0·2046	0·0094	0·0080	0·00013	$0{\cdot}03_6$
	0·1023	0·0141	0·0113	0·00018	$0{\cdot}03_5$
	0·0512	0·0221	0·0164	0·00027	$0{\cdot}03_7$

Tabelle 2*.

Lösungen mit 0·022 Molen Wasser im Liter.

Säure	M	μ_v	μ_v'	α	α'	$k \cdot 10^7$	$k' \cdot 10^7$
Oxal-	0·2030	0·0540	0·0526	0·00085	0·00092	1·5	1·7
	0·1015	0·0707	0·0680	0·00110	0·00119	1·2	1·4
	0·0508	0·0955	0·0901	0·00145	0·00158	1·1	1·3
Malon-	0·2005	0·0265	0·0252	0·00041	0·00045	0·34	0·41
	0·1002	0·0378	0·0350	0·00057	0·00062	0·33	0·39
	0·0501	0·0525	0·0467	0·00077	0·00083	0·29	0·35
Wein-	0·2004	0·0115	0·0101	0·00017	0·00018	0·05	0·06
	0·1002	0·0159	0·0132	0·00022	0·00024	0·05	0·06
	0·0501	0·0231	0·0176	0·00029	0·00031	0·04	0·05
Malein-	0·2006	0·1812	0·1797	0·00295	0·00321	17·4	20·7
	0·1003	0·2421	0·2393	0·00392	0·00427	15·4	18·3
	0·0502	0·3280	0·3222	0·00528	0·00575	14·0	16·6
Fumar-	0·1983	0·0101	0·0087	0·00014	0·00016	$0{\cdot}04_0$	$0{\cdot}04_8$
	0·0992	0·0143	0·0115	0·00019	0·00021	$0{\cdot}03_5$	$0{\cdot}04_2$
	0·0496	0·0214	0·0157	0·00026	0·00028	$0{\cdot}03_3$	$0{\cdot}03_9$

[1]) Für „absoluten" Alkohol bei 25° geben Walden $1{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$, Philip $4{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$, Guy und Jones $1{\cdot}8 \cdot 10^{-7}$ an (Landolt, 4. Aufl.).

[2]) Mit 50 Volum-% Benzol.

Nach Goldschmidt[1]) nimmt das molekulare Leitvermögen von zehntelnormaler alkoholischer Salzsäure von 34·1 auf 31·0 reziproke Ohm ab, wenn der Wassergehalt von ursprünglich 0 auf 0·025 Mole pro Liter gebracht wird. Sollte dadurch die Grenzleitfähigkeit der hier untersuchten Säuren im selben Verhältnisse vermindert werden, so würden wir dafür statt 62, bzw. 61 nur 57, bzw. 56 reziproke Ohm erhalten. Mit diesen letzteren Werten sind die α', bzw. k' der Tabelle 2* berechnet.

2. Lösungen mit 0·69 Molen Wasser im Liter.

Tabelle 3.

Säure	M	μ_v	μ_v'
Oxal-	0·1972	0·1558	0·152
	0·0986	0·2044	0·197
	0·0493	0·2724	0·258
	0·0247[2])	0·0710	—
Malon-	0·2090	0·0612	0·0577
	0·1045	0·0878	0·0807
	0·0523	0·1303	0·1161
Wein-	0·2032	0·0232	0·0196
	0·1016	0·0331	0·0258
	0·0508	0·0499	0·0352
Malein-	0·200	0·4425	0·4393
	0·100	0·6170	0·6096
	0·050	0·8550	0·8402
Fumar-	0·2018	0·0174	0·0137
	0·1009	0·0262	0·0189
	0·0505	0·0414	0·0268

Tabelle 4*.

Lösungen mit 1·40 Molen Wasser im Liter.

Säure	M	μ_v	μ_v'
Oxal-	0·2056	0·239	0·236
	0·1028	0·319	0·312
	0·0514	0·437	0·423
Malon-	0·2015	0·094	0·090
	0·1008	0·137	0·130
	0·0504	0·201	0·187
Wein-	0·2017	0·0357	0·0321
	0·1009	0·0506	0·0434
	0·0504	0·0721	0·0577
Malein-	0·2070	0·763	0·759
	0·1035	1·054	1·047
	0·0562	1·452	1·438

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 15, 4 (1909).

[2]) Mit 50 Volum-% Benzol.

Der Unterschied zwischen den mit absolutem Calciumalkohol und den mit Kalkalkohol von 99·95 Gewichtsprozenten erhaltenen Werten ist, wie man sieht, gering und übersteigt zum Teile nicht die möglichen Versuchsfehler, die ja, zumal bei dem ausserordentlich geringen Leitvermögen der schwächsten der hier untersuchten Säuren, sehr beträchtlich sind. Macht doch dort bei der stärksten Verdünnung die Korrektur für das Leitvermögen des verwendeten Alkohols schon nahezu ein Drittel der beobachteten Leitfähigkeit aus[1]). Bei der weitaus stärksten der hier untersuchten Säuren erhält man mit Calcium- und mit Kalkalkohol im Mittel fast die gleichen Werte, ebenso bei der schwächsten Säure, der Fumarsäure; bei der Oxal-, Malon- und Weinsäure beobachtet man mit letzterem Alkohol etwas kleinere Werte als mit ersterem. Die bei den Messungen mit Kalkalkohol gefundenen α' sind — ausser bei der Maleinsäure, wo die α besser stimmen — praktisch identisch mit den α, die man mit Calciumalkohol ermittelt. Man erhält also mit letzterem durchaus brauchbare Werte, was beweist, dass, wie vermutet, die Verunreinigungen mit Ammoniak usw. auch nur ganz geringfügig sein können.

Geht man von dem sehr wasserarmen zu wasserreicherem Alkohol über, so findet man, dass gerade das Leitvermögen der beiden stärksten der hier untersuchten Säuren, der Malein- und der Oxalsäure rascher zunimmt als das der schwächern Säuren; das molekulare Leitvermögen der Oxalsäure steigt dabei noch etwas stärker als das der Maleinsäure.

[1]) Es wurden auch Messungen der Leitfähigkeit der Bernsteinsäure sowohl in absolutem als auch in wasserhaltigem Calcium- und Kalkalkohol ausgeführt, da jedoch allzu schwankende Werte bei den mehrfach wiederholten Bestimmungen erhalten wurden — ohne dass sich z. B. ein Unterschied in der Veresterungsgeschwindigkeit der betreffenden Lösungen ergeben hätte —, so sind diese Messungen in den obigen Tabellen nicht mit aufgenommen worden.

Nachstehend sei nur jene Messungsreihe, welche die niedrigsten überhaupt erhaltenen Werte ergab, angeführt. Der verwendete Alkohol war der nur über Kalk getrocknete mit einem Gehalte von 0·022 Molen Wasser im Liter.

M	μ_v	μ_v'	α	α'	$k.10^7$	$k'.10^7$
0·200	0·0040	0·0026	0·00004	0·00005	0·004	0·005
0·100	0·0065	0·0037	0·00006	0·00007	0·004	0·004
0·050	0·0110	0·0054	0·00009	0·00010	0·004	0·005

Sind diese niedrigsten Werte die richtigen, so erweist sich ebenso wie in wässeriger auch in alkoholischer Lösung die Bernsteinsäure als wesentlich schwächer als die Fumarsäure. Denn in wässeriger Lösung finden für die Dissociationskonstante der erstern Säure bei 25° Ostwald [Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 369 (1889)], sowie White und Jones [Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 197 (1910)] $6{\cdot}6.10^{-5}$, Brown und Walker [Lieb. Ann. **261**, 107 (1891)] $6{\cdot}8.10^{-5}$.

Stellen wir nun die in Lösungen mit 99·95 %igem Kalkalkohol geschätzten Dissociationskonstanten mit den in wässeriger Lösung bei 25° beobachteten zusammen, so erhalten wir:

Säure		Oxal-	Malon-	Wein-	Malein-	Fumar-
In Alkohol von 99·95 %	$k.10^7$ ($k'.10^7$)	1·3 (1·5)	0·32 (0·38)	0·05 (0·06)	15 (18)	0·04
In Wasser	$k.10^5$	3·8[1])	1·6[2])	0·97[3])	13·3[4])	0·98[5])

Ordnet man die Säuren nach der Grösse ihrer Dissociationskonstanten, so erhält man also in alkoholischer Lösung eine andere Reihenfolge als in wässeriger. Bei der grossen Unsicherheit der von mir für die schwächern unter obigen Säuren erhaltenen Werte, ist freilich kein besonderes Gewicht darauf zu legen, dass sich in alkoholischer Lösung für die Weinsäure eine grössere Dissociationskonstante ergibt als für die Fumarsäure. Dagegen ist entschieden bemerkenswert, dass für die beiden stärksten Säuren, die Oxal- und Maleinsäure, in alkoholischer Lösung ein umgekehrtes Verhältnis der Dissociationskonstanten gefunden wird als in wässeriger. Denn während in letzterer die Dissociationskonstante der Oxalsäure etwa dreimal so gross ist als die der Maleinsäure, kommt der letztern in sehr wasserarmer alkoholischer Lösung eine mehr als zehnmal so grosse Dissociationskonstante als der Oxalsäure zu.

B. Messungen der Veresterungsgeschwindigkeiten.

Die Bezeichnung der Buchstaben und die Versuchsanordnung sind die gleichen wie in meiner Arbeit über die unter dem Einflusse alkoholischer Salzsäure vor sich gehende Veresterung[6]). Ich kann daher auf das dort Gesagte verweisen. Die Zeit t ist wieder in Stunden gemessen.

Bekanntlich hat zuerst H. Goldschmidt[7]) an der Trichloressigsäure zeigen können, dass sich die Selbstveresterung bei grossem Alkoholüberschuss wenigstens angenähert nach der Gleichung für eine Reaktion zweiter

[1]) Chandler, Journ. Am. Chem. Soc. **30**, 694 (1908).

[2]) Ostwald, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1106 (1891) findet 1·58, Walden [Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 433 [1891]] 1·63, Roth u. Wallasch (Landolt, 4. Aufl. S. 1144) 1·60, Bethmann [Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 385 (1890)] 1·71.

[3]) Walden, loc. cit.

[4]) Kailan, Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 337 (1914), White u. Jones [Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 197 (1910)] finden 15, Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 369 (1889) 12, Roth und Wallasch (Landolt, 4. Aufl. S. 1144) 13·4.

[5]) Kailan, loc. cit., White u. Jones (loc. cit.) finden 1·0, Roth und Wallasch (Landolt S. 1142) 1·04, Ostwald (loc. cit.) 0·9.

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 706 (1913); **87**, 619 (1914).

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2208 (1896).

Ordnung darstellen lässt. Ich konnte später[1]) diesen Befund an der gleichen Säure bestätigen und jüngst hat Rosanoff[2]) für eine Reihe von einbasischen Säuren gezeigt, dass bei Anwendung eines indifferenten Lösungsmittels sich die direkte Esterbildung als trimolekulare Reaktion darstellen lässt, bimolekular in bezug auf die Säure, monomolekular in bezug auf den Alkohol.

Ich habe daher auch hier zunächst die bimolekularen Konstanten (k_2 in den Tabellen) berechnet, daneben aber auch noch bisweilen für die ersten Bestimmungen die monomolekularen Konstanten k_1 angegeben. Beide sind so berechnet, als handle es sich um die Veresterung einer einbasischen Säure. Die in den Tabellen ferner noch angeführten $k_{3/2}$ sollen später besprochen werden.

Bei der Oxalsäure wurde mit Ammoniak titriert, wobei Rosolsäure als Indikator diente; sonst wurde mit Barytlauge und Phenolpthalein gearbeitet. Die Verseifung während der Titration wurde, wie früher angegeben[3]), vermieden.

I. Oxalsäure.

1. Versuche mit absolutem Alkohol.

Tabelle 5.

$A = 0{\cdot}3894$; $a = 23{\cdot}40$.

t	$a-x$	$k_2 . 10^4$	$k_{3/2} . 10^4$
19·3	19·90	234	141
42·9	17·25	213	123
67·4	15·61	190	107
116·4	13·31	167	90
210·4	10·50	150	75
355·3	7·98	140	64
643·1	5·72	123	51
739	5·46	114	46
906·6	4·84	109	42
1122	4·25	103	38
1338	3·76	100	36
1509	3·50	95	34

Tabelle 6.

$A = 0{\cdot}0851$; $a = 4{\cdot}01$.

t	$a-x$	$k_2 . 10^4$	$k_{3/2} . 10^4$
69·9	3·32	349	97
140·7	2·83	348	93
239·2	2·39	333	85

Tabelle 7.

$A = 0{\cdot}3939$; $a = 23{\cdot}68$.

t	$a-x$	$k_2 . 10^4$	$k_{3/2} . 10^4$
3·85	22·90	225	141
23·55	19·54	228	136
72·7	15·40	188	105
173·6	11·51	155	80
311·7	8·48	146	69

Tabelle 8.

$A = 0{\cdot}3214$; $a = 19{\cdot}32$.

t	$a-x$	$\frac{0{\cdot}4343}{k_1 . 10^5}$	$k_2 . 10^4$	$k_{3/2} . 10^4$
23·35	16·46	298	232	126
45·7	14·74	257	211	112
74·0	12·25	211	191	96
190·3	9·46		170	79
310	9·40		162	70
435·7	6·18		152	62

[1]) Wiener Akad. Sitzungsber. **117**, IIb. 513 (1908).
[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 541 (1913).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 706 (1913).

Tabelle 9.

$A = 0{\cdot}1612$; $a = 9{\cdot}69$.

t	$a-x$	$\frac{0{\cdot}4343}{k_1 \cdot 10^5}$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{2/2} \cdot 10^4$
23·3	8·70	201	303	112
69·2	7·46	164	268	101
142·1	6·08	142	259	92
237·9	4·98	122	247	85
406	3·80		237	73
435·7	3·68		232	71

Tabelle 10.

$A = 0{\cdot}6400$; $a = 38{\cdot}47$.

t	$a-x$	$\frac{0{\cdot}4343}{k_1 \cdot 10^5}$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{2/2} \cdot 10^4$
23·4	30·40	437	177	133
45·8	26·40	357	156	114
94·15	21·28	273	134	92
166·5	17·30	208	115	74

Tabelle 11.

$A = 0{\cdot}3984$; $a = 18{\cdot}77$.

t	$a-x$	$\frac{0{\cdot}4343}{k_1 \cdot 10^4}$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{2/2} \cdot 10^4$
19·9	15·31	44	285	171
29·0	14·43	39	260	153
44·8	13·18	34	237	137
68·1	11·89	29	213	119
91·9	10·91	26	197	103
115·7	10·10	23	186	99
142·7	9·34	21	178	93
163·0	8·88	20	171	88
214·1	7·92	18	161	80

Tabelle 12.

$A = 0{\cdot}1993$; $a = 9{\cdot}39$.

t	$a-x$	$\frac{0{\cdot}4343}{k_1 \cdot 10^5}$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{2/2} \cdot 10^4$
19·9	8·33	262	285	138
44·8	7·37	235	307	128
68·05	6·77	209	285	117
115·7	5·82	180	266	104
142·6	5·47	165	252	97
214·1	4·65	144	289	88

Tabelle 13*.

$A = 0{\cdot}1035$; $a = 4{\cdot}90$; $w_0 = 0{\cdot}022$

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{2/2} \cdot 10^4$
24·0*	4·50	358	112
69·1	4·00	315	96
119·0*	3·54	312	92
212·5	2·90	314	88
307·4	2·47	309	83
391·0	2·19	306	79

Tabelle 14*.

$A = 0{\cdot}4054$; $a = 19{\cdot}20$; $w_0 = 0{\cdot}022$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{2/2} \cdot 10^4$
23·5*	16·56	167	102
46·0	14·89	155	92
69·3	13·54	149	86
119·1	11·33	141	80

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

α) $w_0 = 0{\cdot}68 - 0{\cdot}69$.

Tabelle 15.

$A = 0{\cdot}1611$; $a = 9{\cdot}68$; $w_0 = 0{\cdot}682$.

t	$a-x$	$\frac{0{\cdot}4343}{k_1 \cdot 10^5}$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{2/2} \cdot 10^4$
23·25	9·24	87	127	50
93·95	8·15	80	124	48
190·3	6·94		129	48
359·8	5·58		127	44
526·8	4·69		125	41
598·3	4·42		124	40

Tabelle 16.

$A = 0{\cdot}3217$; $a = 19{\cdot}33$; $w_0 = 0{\cdot}682$.

t	$a-x$	$\frac{0{\cdot}4343}{k_1 \cdot 10^5}$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{2/2} \cdot 10^4$
23·3	17·86	148	110	61
69·1	15·69	128	104	56
142·0	13·18	117	102	52
237·8	10·98		99	49
383·3	8·80		97	44
483·0	7·90		93	41

Tabelle 17.

$A = 0{\cdot}3920$; $a = 18{\cdot}56$; $w_0 = 0{\cdot}69$.

t	$a - x$	$k_2 . 10^4$	$k_{x/2} . 10^4$
22·3	17·12	96	59
70·8	14·70	95	56
118·1	12·90	95	54

$\beta)$ $w_0 = 1{\cdot}374 - 1{\cdot}400$.

Tabelle 18.

$A = 0{\cdot}1994$; $a = 9{\cdot}40$; $w_0 = 1{\cdot}374$.

t	$a - x$	$\frac{0{\cdot}4343}{k . 10^5}$	$k_2 . 10^4$	$k_{x/2} . 10^4$
19·9	9·02	90	106	47
44·8	8·60	86	104	45
91·85	7·90	82	104	44
140·5	7·32	77	101	42
163	7·02	78	104	43
214·1	6·54	74	101	42

Tabelle 19.

$A = 0{\cdot}3954$; $a = 18{\cdot}63$; $w_0 = 1{\cdot}374$.

t	$a - x$	$\frac{0{\cdot}4343}{k . 10^5}$	$k_2 . 10^4$	$k_{x/2} . 10^4$
20·2	17·41	146	88	54
45·1	16·11	140	88	53
68·3	15·10	134	87	53
115·9	13·41	123	85	49
142·8	12·62	118	84	48
214·4	10·97	107	82	45

Tabelle 20.

$A = 0{\cdot}1614$; $a = 9{\cdot}70$; $w_0 = 1{\cdot}378$.

t	$a - x$	$\frac{0{\cdot}4343}{k_1 . 10^5}$	$k_2 . 10^4$	$k_{x/2} . 10^4$
93·9	8·37	68	105	40
190·2	7·29	65	108	40
359·8	6·00	—	106	38
526·6	5·14	—	104	35
743·2	4·40	—	101	32
1029	3·79	—	94	29

Tabelle 21.

$A = 0{\cdot}3212$; $a = 19{\cdot}30$; $w_0 = 1{\cdot}378$.

t	$a - x$	$\frac{0{\cdot}4343}{k_1 . 10^5}$	$k_2 . 10^4$	$k_{x/2} . 10^4$
45·3	17·13	114	87	48
93·9	15·33	108	86	46
142·0	13·90	—	85	44
262·4	11·20	—	86	42
405·7	9·37	—	81	38
598·2	7·87	—	76	33

Tabelle 22*.

$A = 0{\cdot}1035$; $a = 4{\cdot}90$; $w_0 = 1{\cdot}40$.

t	$a - x$	$k_2 . 10^4$	$k_{x/2} . 10^4$
69·1*	4·48	131	41
119·0	4·23	129	40
212·2	3·88	120	36
307·4	3·41	137	40
405·9	3·18	129	37
574·0	2·81	125	35

Tabelle 23*.

$A = 0{\cdot}4111$; $a = 19{\cdot}47$; $w_0 = 1{\cdot}40$.

t	$a - x$	$k_2 . 10^4$	$k_{x/2} . 10^4$
25·1*	18·10	73	46
70·2	16·00	75	46
119·2	14·17	76	45

II. Malonsäure.

1. Versuche mit absolutem Alkohol.

Tabelle 24*.

$A = 0{\cdot}1004$; $a = 7{\cdot}29$; $w_0 = 0{\cdot}022$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{2/2} \cdot 10^5$
95·8*	7·06	34	108
191·3	6·87	32	100
405·4	6·43	33	101
575·6	6·16	32	97
743·1	5·88	32	96

Tabelle 25*.

$A = 0{\cdot}4010$; $a = 29{\cdot}12$; $w_0 = 0{\cdot}022$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_{2/2} \cdot 10^5$
45·6*	28·26	166	105
96·0	27·48	155	98
142·4	26·73	157	97
211·1	25·80	152	94
286·5	24·92	147	89
360·0	24·19	141	85

Tabelle 26.

$A = 0{\cdot}2024$; $a = 11{\cdot}65$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_{2/2} \cdot 10^5$
212·8	10·97	144	64
356·3	10·48	155	68

Tabelle 27.

$A = 0{\cdot}4053$; $a = 26{\cdot}67$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_{2/2} \cdot 10^5$
122·2	25·23	115	72
288·6	23·76	105	65

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle 28.

$A = 0{\cdot}4179$; $a = 30{\cdot}35$; $w_0 = 0{\cdot}069$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_{2/2} \cdot 10^5$
45·4	29·72	112	86
141·9	28·70	97	67
263·3	27·45	96	62
382·4	26·32	96	62

Tabelle 29*.

$A = 0{\cdot}4030$; $a = 29{\cdot}27$; $w_0 = 1{\cdot}40$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_{2/2} \cdot 10^5$
95·7	28·14	104	83
190·9	27·13	103	79
286·5	26·32	97	60
381·0	25·48	97	60

III. Bernsteinsäure.

1. Versuche mit absolutem Alkohol.

Tabelle 30*.

$A = 0{\cdot}7976$; $a = 57{\cdot}93$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_{2/2} \cdot 10^5$
70·9	57·58	11	—
215·7	56·88	11	10
408·6	55·90	11	10

Tabelle 31.

$A = 0{\cdot}8024$; $a = 58{\cdot}27$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_{2/2} \cdot 10^5$
144·3	57·51	11	10
216·3	57·22	11	9·5
406·7	56·39	10	9·0

Tabelle 32.

$A = 0{\cdot}3997$; $a = 26{\cdot}30$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_{2/2} \cdot 10^5$
143·1	26·14	11	7
358·5	25·89	11	7
813·7	25·41	11	7

Tabelle 33*.

$A = 0{\cdot}0980$; $a = 7{\cdot}12$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_{2/2} \cdot 10^5$
670·5	6·97	33	10
1008*	6·89	34	11
1223	6·80	38	12
1414	6·70	47	14
1605	6·63	47	13

Tabelle 34*.

$A = 0.3909$; $a = 28.39$; $w_0 = 0.022$.

t	$a-x$	$k_2 . 10^5$	$k_{2\vert_2} . 10^5$
262·8*	27·88	18	11
502·3	27·52	16	10
670·2	27·30	15	10
839·2	27·08	15	9
1008	26·92	14	9
1222	26·72	13	8

Tabelle 35*.

$A = 0.4012$; $a = 29.13$.

t	$a-x$	$k_2 . 10^5$	$k_{2\vert_2} . 10^5$
118·4	28·90	17	10
260·5	28·55	19	12
287·1	28·47	20	13
429·1	28·26	18	11
622·7	28·08	15	9

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle 36.

$A = 0.3979$; $a = 28.89$; $w_0 = 0.69$.

t	$a-x$	$k_2 . 10^5$	$k_{2\vert_2} . 10^5$
238·2	28·55	13	9
478·7	28·20	13	8
645·0	28·00	12	8
861·7	27·71	12	8

Tabelle 37*.

$A = 0.3984$; $a = 28.93$; $w_0 = 1.40$.

t	$a-x$	$k_2 . 10^5$	$k_{2\vert_2} . 10^5$
287	28·42	16	10
549	28·01	15	9
692	27·85	14	9

IV. Apfelsäure.

Tabelle 38.

$A = 0.1513$; $a = 8.72$; $w_0 = 0.05$.

t	$a-x$	$\frac{0.4343}{k . 10^6}$	$k_2 . 10^5$	$k_{2\vert_2} . 10^5$
119·8	8·65	29	45	16
285·3*	8·48	42	66	25
456	8·33	44	68	26
623·2	8·23	40	63	24
863·7	8·02	42	67	25

Tabelle 39.

$A = 0.3937$; $a = 22.68$; $w_0 = 0.01$.

t	$a-x$	$\frac{0.4343}{k . 10^6}$	$k_2 . 10^5$	$k_{2\vert_2} . 10^5$
71	22·52	50	25	15
192·3	22·32	35	21	13
334·2	22·07	35	21	13
550	21·58	39	24	15
721	21·19	41	25	15

Tabelle 40.

$A = 0.3612$; $a = 20.79$; $w_0 = 0.06$.

t	$a-x$	$k_2 . 10^5$	$k_2' . 10^5$ [1]	$k_{2\vert_2} . 10^5$
3·5	20·83	—	—	—
143·2*	20·48	28	34	17
264·3	20·26	27	30	17
406·4	20·00	27	29	16
622·5	19·65	26	27	19
793·3	19·30	27	28	16

[1]) Von $t = 3.5$ ab gerechnet mit $a = 20.83$.

V. Weinsäure.

1. Versuche mit absolutem Alkohol.

Tabelle 41.

$A = 0{\cdot}2001$; $a = 11{\cdot}53$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_{2\vert_2} \cdot 10^5$
261·4	11·17	62	27
433·2*	10·82	76	33
433·3	10·84	73	32
622·5	10·56	74	32
622·7	10·56		
742·7	10·40	73	32
742·8	10·40		
840	10·29	72	31

Tabelle 42*.

$A = 0{\cdot}4002$; $a = 29{\cdot}13$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_{2\vert_2} \cdot 10^5$
95·7	28·60	46	29
217·4	28·04	43	27
313·2	27·73	39	24
430·5	27·29	39	24
600·3	26·87	35	21

Tabelle 43*.

$A = 0{\cdot}0896$; $a = 6{\cdot}51$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_{2\vert_2} \cdot 10^5$
569·8*	6·31	62	19
739·8	6·24	65	19
929·5	6·16	68	20
1146	6·06	72	21
1337	6·00	71	20

Tabelle 44*.

$A = 0{\cdot}3566$; $a = 25{\cdot}90$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_{2\vert_2} \cdot 10^5$
114·8*	25·37	51	30
187·8	25·12	46	27
402·6	24·38	43	25
572·1	23·85	42	24
740·1	23·37	41	24
929	22·92	39	23

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

$w_0 = 1{\cdot}40$.

Tabelle 45*.

$A = 0{\cdot}0896$; $a = 6{\cdot}51$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_{2\vert_2} \cdot 10^5$
402	6·44	30	9
570	6·41	31	9
740	6·38	31	9
930	6·37	26	8
1146	6·33	28	8
1337	6·29	29	9

Tabelle 46*.

$A = 0{\cdot}1017$; $a = 7{\cdot}39$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_{2\vert_2} \cdot 10^5$
330	7·27	38	11·5
600	7·26	30	9·4
984*	7·17	31	9·5
1152	7·13	32	9·6

Tabelle 47*.

$A = 0{\cdot}4038$; $a = 29{\cdot}33$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^5$	$k_{2\vert_2} \cdot 10^5$
216·7*	28·91	17	10
430·4	28·45	18	11
599·6	28·15	17	11

VI. Maleinsäure.

1. Versuche mit absolutem Alkohol.

Tabelle 48.

$A = 0{\cdot}4244$; $a = 27{\cdot}04$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{\frac{1}{2}} \cdot 10^4$
71·8	22·60	64	41
146·2	20·23	54	33
289·1	17·70	43	25
553·2	15·46	32	18
913·2	13·87	25	13
1777	12·42	16	8

Tabelle 49.

$A = 0{\cdot}1063$; $a = 6{\cdot}77$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{\frac{1}{2}} \cdot 10^4$
72·45	6·11	140	45
146·1	5·69	122	38
480·3	4·59	93	27
720·3	4·18	81	23
1032	3·90	67	19
1777	3·51	49	13

Tabelle 50.

$A = 0{\cdot}4206$; $a = 26{\cdot}80$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{\frac{1}{2}} \cdot 10^4$
26·25	25·02	64	42
120	21·12	53	33
361·2	17·07	38	22

Tabelle 51.

$A = 0{\cdot}4056$; $a = 25{\cdot}84$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{\frac{1}{2}} \cdot 10^4$
22·8	24·27	70	44
335·5	16·82	39	22

Tabelle 52.

$A = 0{\cdot}1060$; $a = 6{\cdot}75$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{\frac{1}{2}} \cdot 10^4$
25·65	6·50	142	52
94·75	5·97	130	41
360·8	4·83	104	31
696·5	4·20	82	24
1025	3·80	71	20

Tabelle 53*.

$A = 0{\cdot}1016$; $a = 7{\cdot}38$; $w_0 = 0{\cdot}022$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{\frac{1}{2}} \cdot 10^4$
45·8*	6·83	173	54
71·2	6·60	163	51
117·8	6·31	142	43
264·2	5·38	139	41

Tabelle 54*.

$A = 0{\cdot}4012$; $a = 29{\cdot}16$; $w_0 = 0{\cdot}022$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{\frac{1}{2}} \cdot 10^4$
23·55*	27·24	75	46
46·4	25·77	71	43
96·7	23·50	62	37
142·6	22·00	57	33
189·7	20·98	51	30

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

$\alpha)$ $w_0 = 0{\cdot}69$.

Tabelle 55.

$A = 0{\cdot}3999$; $a = 29{\cdot}04$.

t	$a-x$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_{\frac{1}{2}} \cdot 10^4$
23·2	28·06	38	24
95·4	25·65	35	21
166·0	23·78	33	20
287·7	21·46	31	18

$\beta)$ $w_0 = 1{\cdot}376 - 1{\cdot}400$.

Tabelle 56.

$A = 0{\cdot}3985$; $a = 25{\cdot}39$; $w_0 = 1{\cdot}376$.

t	$a-x$	$k_2 . 10^4$	$k_{3/2} . 10^4$
74·1	23·07	34	21
146·6	21·34	33	20
296·1	18·79	30	17
553·1	86·28	25	14
913·2	14·50	21	11
1777	13·05	13	7

Tabelle 57.

$A = 0{\cdot}1059$; $a = 6{\cdot}75$; $w_0 = 1{\cdot}376$.

t	$a-x$	$k_2 . 10^4$	$k_{3/2} . 10^4$
73·9	6·39	72	23
479·3	5·07	69	20
913·3	4·41	55	16
1777	3·80	41	12
2545	3·54	34	9
3600	3·42	26	7

Tabelle 58*.

$A = 0{\cdot}1016$; $a = 7{\cdot}38$; $w_0 = 1{\cdot}40$.

t	$a-x$	$k_2 . 10^4$	$k_{3/2} . 10^4$
46·0	7·13	75	23
168·6*	6·50	79	24
264·0	6·14	75	23
358·2	5·88	70	21
501·7	5·53	66	19
767·3	5·00	61	18

Tabelle 59*.

$A = 0{\cdot}4139$; $a = 30{\cdot}13$; $w_0 = 1{\cdot}40$.

t	$a-x$	$k_2 . 10^4$	$k_{3/2} . 10^4$
46·3*	28·15	37	22
96·6	26·46	35	21
142·5	25·22	33	20
189·5	24·10	32	19

VII. Fumarsäure.

Tabelle 60*.

$A = 0{\cdot}3966$; $a = 28{\cdot}80$; $w_0 = 0{\cdot}022$.

t	$a-x$	$0{\cdot}4343\, k_1 . 10^6$	$k_2 . 10^5$	$k_{3/2} . 10^5$
334·4*	28·41	18	10	7
501·0	28·21	18	10	7
742·9	27·99	17	10	6
1004	27·71	17	10	6
1294	27·53	15	9	6
1487	27·42	14	9	5
1680	27·33	14	8	5

Tabelle 61.

$A = 0{\cdot}1008$; $a = 6{\cdot}42$.

t	$a-x$	$0{\cdot}4343\, k_1 . 10^6$	$k_2 . 10^5$	$k_2' . 10^5$[1]	$k_{3/2} . 10^5$
92·7	6·47	—	—	—	—
454	6·39	—	—	35	—
981*	6·22	14	33	45	10
1512	6·02	18	44	52	14

Tabelle 62.

$A = 0{\cdot}4196$; $a = 26{\cdot}73$.

t	$a-x$	$0{\cdot}4343\, k_1 . 10^6$	$k_2 . 10^5$	$k_{3/2} . 10^5$
646·5	26·18	12	8	5
1247	25·43	17	10	6
1750	25·26	13	8	5
1750	25·05	16	9	6

Betrachtet man die bimolekularen Konstanten k_2 für die jeweiligen ersten Bestimmungen von Versuchsreihen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen, so bemerkt man, dass sie nicht ihren Wert beibehalten,

[1] Von $t = 92{\cdot}7$, $a-x = 6{\cdot}47$ ab gerechnet.

sondern — ausser bei der Fumarsäure — mit wachsender Anfangskonzentration abnehmen, woraus schon ersichtlich ist, dass der scheinbare Reaktionsverlauf auch für den Versuchsbeginn sich nicht nach der Gleichung für eine Reaktion zweiter Ordnung darstellen lässt, sondern höchstens nach der Gleichung für eine Reaktion niedrigerer Ordnung. Da aber bei Vervierfachung der Anfangskonzentration die Anfangswerte der k_2 nur auf etwa die Hälfte und nicht auf ein Viertel sinken, so erkennt man, dass die Reaktion von einer höheren als der ersten Ordnung sein muss, was ja auch aus den bisweilen mitgeteilten Anfangswerten für die monomolekularen Konstanten k_1 hervorgeht, die ein deutliches Ansteigen mit wachsender Anfangskonzentration erkennen lassen. Eine Ausnahme macht bloss die Fumarsäure, wo bei verschiedener Anfangskonzentration am ehesten noch die monomolekularen Konstanten gleich sind. Bei den durch die äusserst kleine Reaktionsgeschwindigkeit bedingten überaus geringen Umsätzen namentlich bei dem Versuche mit 0·1-norm. Anfangskonzentration (Tabelle 61) sind die erhaltenen Werte indessen ausserordentlich unsicher und somit dürfte es sich auch hier nur um eine scheinbare Ausnahme handeln.

Man kann nun versuchen, nach einer der üblichen Methoden die Ordnung (n) der Reaktion zu ermitteln, etwa nach der Gleichung $\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^n$, wo v_1 und v_2 die bei den Konzentrationen c_1 und c_2 sich ergebenden Anfangsgeschwindigkeiten bedeuten. Zur Ermittelung dieser letzteren wurden nun aus den einzelnen Versuchsreihen jeweils die ersten Bestimmungen benützt oder, wo diese wegen des allzu geringen Umsatzes zu unsicher waren, wenigstens eine der ersten Bestimmungen — die benützten sind in den Tabellen durch ein Sternchen bei der Zeitangabe gekennzeichnet.

Für das c obiger Gleichung wurde die mittlere Konzentration $A - \frac{X}{2}$ eingesetzt. Da das X im Verhältnis zu A, der Zahl der ursprünglich vorhandenen Grammäquivalente Säure, noch sehr klein ist, macht es in bezug auf das Resultat keinen merklichen Unterschied, ob man, wie dies nach obigem geschieht, die Reaktionsgeschwindigkeit in Beziehung setzt zur Gesamtzahl der überhaupt vorhandenen Grammäquivalente Säure — also gleichgültig, ob sie von der zweibasischen oder von der Estersäure herrühren — oder bloss zu der Zahl der noch vorhandenen Äquivalente der zweibasischen Säure, deren mittlere Konzentration durch $A - X$ gegeben wäre.

Der Kürze wegen will ich mich hier auf die Angabe der n be-

schränken, die sich dergestalt aus den mit Sternchen versehenen Versuchsreihen ergeben, ausser bei der Apfelsäure, wo keine derartigen — also mit Kalkalkohol angestellten — Versuche vorliegen. Übrigens ist auch bei den mit Calciumalkohol ausgeführten Versuchsreihen das Resultat kein wesentlich verschiedenes.

Man erhält:

	Säure	Oxal-	Malon-	Bernstein-	Apfel-	Wein-	Malein-	Fumar
n	$w_0 = 0{\cdot}022$	1·43	•1·49	1·54	1·09	1·86	1·39	1·16
	$w_0 = 1{\cdot}40$	1·58	—	—	—	1·56	1·56	—

Im Mittel ergibt sich aus obigen Zahlen 1·47; es wäre somit wenigstens der anfängliche Reaktionsverlauf ein „sesquimolekularer". Also:

$$\frac{dX}{dt} = k(A-X)^{3/2} \quad \text{oder:} \quad k = \frac{2}{t}\left[\frac{1}{\sqrt{A-X}} - \frac{1}{\sqrt{A}}\right].$$

Diese Gleichung habe ich vor 6 Jahren[1]) für die Selbstveresterung einer einbasischen Säure — der Trichloressigsäure — unter der Voraussetzung abgeleitet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der jeweils vorhandenen Wasserstoffionenkonzentration proportional ist. Ich konnte aber damals zeigen, dass gerade bei der Trichloressigsäure der Reaktionsverlauf sich nicht nach dieser Gleichung sondern, wie schon früher H. Goldschmidt erkannt hatte, wenigstens angenähert nach der für bimolekulare Reaktionen darstellen lässt. In der Selbstveresterung zweibasischer Säuren haben wir nun einen, wenigstens für den Versuchsbeginn, nach der Gleichung für „sesquimolekulare" Reaktionen sich abspielenden Vorgang. Dabei soll zunächst angenommen werden, dass der Grund dafür tatsächlich in dem Umstande zu sehen ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der jeweiligen Wasserstoffionenkonzentration proportional ist und unter obiger Voraussetzung sollen dann die Verhältnisse bei vorgeschrittenerem Umsatze betrachtet werden, wo Estersäure und Neutralester schon in grösserer Menge vorhanden sind.

Den Messungen von Walker verdanken wir die Kenntnis der Dissociationskonstanten einer Reihe von Äthylestersäuren in wässriger Lösung. Danach ergeben sie sich für die der Bernsteinsäure, Weinsäure und Fumarsäure etwa halb so gross wie die der zweibasischen Säuren, für die der Malonsäure wird ca. ein Drittel, für die der Maleinsäure dagegen nur ein Zwölftel gefunden. Wir wollen nun annehmen, dass ungefähr das gleiche Verhältnis auch in alkoholischer Lösung besteht.

Bildete sich zunächst überhaupt kein Neutralester, sondern nur

[1]) Sitzungsber. d. Wiener Akad. 117 IIb, 513 (1908).

Estersäure, dann würde, wenn $X = \frac{A}{2}$ Grammäquivalente Säure verschwunden sind, überhaupt keine zweibasische Säure mehr vorhanden sein, sondern nur $\frac{A}{2}$ Mole Estersäure. Die Konzentration der Wasserstoffionen (H^+) wäre dann gleich $\sqrt{\frac{AK_1}{2}}$, wenn K_1 die Dissociationskonstante der Estersäure bedeutet, während sie zu Versuchsbeginn gleich $\sqrt{\frac{AK_2}{2}}$ war, wenn K_2 die Dissociationskonstante der zweibasischen Säure bezeichnet. Nun ist unter obiger Voraussetzung, wenn wir von der Maleinsäure und wohl auch der Oxalsäure absehen, angenähert $K_2 = 2\,K_1$, die Zahl der Wasserstoffionen wäre demnach im Verhältnis von $2:\sqrt{2}$ gesunken. Entstünde dagegen nur Neutralester und gar keine Estersäure, so wäre, wenn zur Zeit t $X = \frac{A}{2}$ Grammäquivalente Säure verschwunden sind, die Konzentration der Wasserstoffionen, die natürlich in beiden Fällen gänzlich der zweibasischen Säure entstammen müssten, von $\sqrt{\frac{AK_2}{2}}$ zu Versuchsbeginn auf $\sqrt{\frac{AK_2}{4}}$ gesunken, also gleichfalls im Verhältnis von $2:\sqrt{2}$.

In Bezug auf die Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration, würde es sich also unter obiger Voraussetzung gleich bleiben, ob bloss Estersäure oder bloss Neutralester entsteht; ist nur letzteres der Fall, so müsste, wenn die Acidität um X Grammäquivalente pro Liter abnimmt, die Anzahl der Mole zweibasischer Säure von $\frac{A}{2}$ auf $\frac{A}{2} - \frac{X}{2}$ gesunken sein, somit die Wasserstoffionenkonzentration auf $\alpha\,\frac{A-x}{2}$ oder, da:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\,K_2}{A-X}},\ \text{auf}\ \sqrt{\frac{K_2}{2}\cdot(A-X)};$$

setzen wir: $k\sqrt{\frac{K_2}{2}} = k'$, so wird $\frac{dx}{dt} = k'\,(A-X)^{3/2}$,

also erhalten wir obige Gleichung.

Ist nun, wie für die indirekte Veresterung zweibasischer Säuren, deren Carboxylgruppen durch wenigstens ein Kohlenstoffatom getrennt sind, gezeigt worden ist[1]), auch bei der direkten Esterbildung die relative Veresterungsgeschwindigkeit der einen Carboxylgruppe — unter

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 706 (1913), 87, 619 (1914).

sonst gleichen Umständen, also hier bei Berücksichtigung des Unterschiedes in der Wasserstoffionenkonzentration usw. — unabhängig davon, ob die zweite noch frei oder bereits verestert ist, dann könnte obige Gleichung bei solchen Säuren auch für den zweifellos vorhandenen stufenweisen Reaktionsverlauf selbst bei schon vorgeschrittenem Umsatze in erster Annäherung gelten.

Nun haben Goldschmidt und seine Schüler gezeigt, dass bei der Esterbildung nicht bloss die Wasserstoffionen, sondern auch die undissociierten Säuremoleküle — bei der indirekten Veresterung der Katalysatorsäure, bei der direkten der zu veresternden Säure — wirksam sind. Bei der Selbstveresterung schwacher Säuren trete nun bei der sehr geringen Konzentration der Wasserstoffionen deren Wirkung gegenüber der der nichtdissociierten Säure zurück, wodurch sich der tatsächlich beobachtete angenähert bimolekulare Reaktionsverlauf erkläre. Da nun der letztere für die zweibasischen Säuren wenigstens bei geringem Umsatze sich als „sesquimolekular" ergibt, was sich am einfachsten durch eine praktisch reine Wasserstoffionenkatalyse erklären liesse, müsste man dann annehmen, dass aus irgend einem Grunde die Wirkung der undissociierten Säuremoleküle stark zurücktrete, so dass praktisch nur die der Wasserstoffionen in Betracht käme. Dann freilich wäre zu erwarten, dass zweibasische Säuren unter sonst gleichen Bedingungen — doch lassen sich solche strenggenommen nicht herstellen — relativ langsamer verestern als einbasische, da ja hier nur die eine, noch dazu entschieden kleinere beschleunigende Komponente — die Wasserstoffionen — wirksam wäre. Ferner sollte in dem Masse, wie sich Estersäure bildet, die ja wenigstens auf sich selbst auch mit ihrem ungespaltenen Molekül beschleunigend wirken müsste, eine Erhöhung der nach der Gleichung für sesquimolekulare Reaktionen berechneten Konstanten bei den oben erwähnten symmetrischen zweibasischen Säuren mit fortschreitendem Umsatze eintreten, während tatsächlich davon nichts beobachtet wird.

Allerdings ist — ausser bei Malein- und Oxalsäure, die aber gerade hier nicht in Betracht kommen — der Umsatz ein zu geringer, als dass sich diese Frage mit Sicherheit entscheiden liesse. Tritt aber tatsächlich, wie es den Anschein hat, keine Erhöhung ein, dann treffen entweder die für die indirekte Esterbildung der erwähnten zweibasischen Säuren beobachteten Gesetzmässigkeiten für deren Selbstveresterung nicht zu, oder es besteht für zweibasische Säuren eine für die einbasischen nicht vorhandene Möglichkeit der Esterbildung. Dies scheint nun, wie wir später sehen werden, tatsächlich der Fall zu sein und

beseitigt auch gleichzeitig die eben erwähnte Schwierigkeit, die in der Annahme eines so total verschiedenen Anteiles der Wasserstoffionen an der Selbstveresterung von ein- und zweibasischen Säuren enthalten wäre.

Nachstehend gebe ich nun eine Zusammenstellung einerseits der früher ermittelten beiläufigen Werte für die Konstanten der elektrolytischen Dissociation [$k \cdot 10^7$ beziehungsweise $(k' \cdot 10^7)$] in Kalk-Alkohol von 99·95%, andererseits der arithmetischen Mittel aus den sesquimolekularen Konstanten $k_{3|2}$ der Einzelversuche, so weit sie sich auf einen Umsatz von weniger als 20% beziehen, ferner der dazu gehörigen mittleren Wasserkonzentrationen (w_m) und der Säureanfangskonzentrationen (A) der betreffenden Versuchsreihen. Schliesslich werden auch noch die mit $^1/_6$-norm. Chlorwasserstoff in absolutem und wasserhaltigem Alkohol gefundenen monomolekularen Konstanten k_{HCl}, aber umgerechnet für natürliche Logarithmen, angeführt. Da die Geschwindigkeit für den Versuchsbeginn bei der Selbstveresterung:

$$c_s = k_{3|2} \cdot A^{3|2},$$

bei der Veresterung mit Chlorwasserstoff dagegen:

$$c_{HCl} = k_{HCl} \cdot A$$

sich ergibt, so folgt daraus:

$$\frac{c_s}{c_{HCl}} = \frac{k^{3|2}\sqrt{A}}{k_{HCl}}.$$

Tabelle 63.

Säure	$k \cdot 10^7$ $(k' \cdot 10^7)$	Alkohol	w_m	A	$k_{3\|2} \cdot 10^4$	Mittel $k_{3\|2} \cdot 10^4$	Mittel w_m	k_{HCl}	$w_{m\,HCl}$
Oxal-	1·3 (1·5)	Calcium-	0·01	0·0851	97	132	0·03	3·7	0·01
			0·01	0·1612	112				
			0·01	0·1993	138				
			0·02	0·3214	126				
			0·03	0·3894	141				
			0·04	0·3939	141				
			0·04	0·3984	171				
			0·065	0·6400	133				
		Kalk-	0·03	0·1035	104	103	0·04		
			0·05	0·4054	102				
		Calcium-	0·70	0·1611	50	56	0·71	0·60	0·71
			0·72	0·3217	59				
			0·72	0·3920	49				
			1·39	0·1614	40	44	1·40	0·22	1·39
			1·40	0·3212	48				
		Kalk-	1·41	0·1035	41	44	1·42		
			1·43	0·4111	46				

Tabelle 63 (Fortsetzung).

Säure	$k.10^7$ ($k'.10^7$)	Alkohol	w_m	A	$k_{\frac{1}{2}}.10^4$	Mittel $k_{\frac{1}{2}}.10^4$	Mittel w_m	k_{HCl}	$w_{m\,HCl}$
Malon-	0·32 (0·38)	Calcium-	0·01	0·2024	6·6	6·8		1·28	0·03
			0·02	0·4053	6·9				
		Kalk-	0·03	0·1004	10	9·8			
			0·04	0·4010	9·5				
		Calcium-	0·71	0·4179	6·9	6·9		0·23	0·71
		Kalk-	1·42	0·4030	7·1	7·1		0·10	1·40
Bernstein-	0·004? 0·005?	Calcium-	0·004	0·3997	0·7	0·9	0·01	1·84	0·03
			0·01	0·7976	1·0				
			0·01	0·8024	0·95				
		Kalk-	0·024	0·0980	1·2	1·1	0·03		
			0·03	0·3909	0·95				
			0·03	0·4012	1·1				
		Calcium-	0·69	0·3979	0·8	0·8	0·69	0·35	0·71
		Kalk-	1·40	0·3984	0·9	0·9	1·40	0·17	1·40
Apfel-		Calcium-	0·06	0·1513	2·3	1·8	0·05	2·5	0·01
			0·07	0·3612	1·7				
			0·02	0·3937	1·4				
Wein-	0·05 (0·06)	Calcium-	0·01	0·2001	3·1	3·1	0·01	0·61	0·03
		Kalk-	0·024	0·0896	2·0	2·4	0·03		
			0·03	0·3566	2·5				
			0·03	0·4002	2·6				
			1·40	0·0896	0·9	1·0	1·40	0·044	1·40
			1·40	0·1017	1·0				
			1·40	0·4038	1·1				
Malein-	15 (18)	Calcium-	0·01	0·1060	47	44	0·01	0·58	0·01
			0·004	0·1063	42				
			0·01	0·4056	44				
			0·01	0·4206	42				
			0·03	0·4244	41				
		Kalk-	0·03	0·1016	49	46	0·04		
			0·05	0·4012	42				
Malein-		Calcium-	0·71	0·3999	22	22	0·71	0·097	0·69
			1·40	0·1059	23	21	1·39	0·039	1·39
			1·38	0·3985	19				
		Kalk-	1·40	0·1016	23	22	1·41		
			1·43	0·4139	21				
Fumar-	0·04	Calcium-	0·002	0·1008	1·2	0·9	0·01	0·29	0·03
			0·01	0·4196	0·6				
		Kalk-	0·03	0·3966	0·6	0·6	0·03		

Will man also aus den jeweiligen Konstanten das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten ableiten, so müssen die $k_{\frac{1}{2}}$ erst mit der

Wurzel aus der Säurekonzentration multipliziert werden, also mit 0·316 für $A = 0{\cdot}1$, mit 0·632 für $A = 0{\cdot}4$.

Bei der Betrachtung obiger Zusammenstellung erkennt man, dass die $k_{s|_2}$ wohl starke Schwankungen — namentlich bei den Versuchen mit Calcium-Alkohol — aufweisen, aber ausser, wie schon erwähnt, bei der Fumar- und der Apfelsäure im allgemeinen keinen Gang. Der Einfluss etwaiger Spuren von Ammoniak und von eventuellen andern im Calcium-Alkohol noch vorhandenen Verunreinigungen ist kein einheitlicher. Bei der Oxalsäure sind bei den höheren Konzentrationen die mit absolutem Calcium-Alkohol gewonnenen Werte höher als die in 99·95 %igem Kalkalkohol gefundenen. Bei den niedrigeren Konzentrationen ist dagegen kein Unterschied vorhanden und ein solcher ist in wasserreicherem Alkohol überhaupt nicht — sei es bei höherer, sei es bei niedrigerer Konzenzentration — zu konstatieren. Bei der Malonsäure werden umgekehrt mit Calcium-Alkohol etwas niedrigere Werte als mit Kalk-Alkohol erhalten. Bei der Bernstein-, Malein- und anscheinend auch der Fumarsäure zeigen sich keine die Versuchsfehler überschreitenden Abweichungen, während bei der Weinsäure der allerdings nicht allzu sichere Mittelwert der einzigen mit Calciumalkohol ausgeführten Versuchsreihe höher ist als die Mittelwerte aus den übrigen Versuchsreihen, bei denen Kalkalkohol verwendet wurde. Handelt es sich bei der Selbstveresterung im wesentlichen um eine Wasserstoffionenreaktion, so war vorauszusehen, dass Spuren von Ammoniak eine Verzögerung bewirken würden und zwar besonders bei den schwächsten Säuren. Eine Verzögerung aber ergibt sich aus obigem nur bei der zu den stärkeren der hier untersuchten Säuren zählenden Malonsäure. Andererseits können die entgegengesetzten Abweichungen, soweit sie überhaupt reell sind, aber auch nicht auf den geringen Wassergehalt des verwendeten Kalkalkohols zurückgeführt werden, denn die verzögernde Wirkung des Wassers ist eine viel zu geringe. Es muß sich also hier bei den ja überhaupt meist nicht allzu beträchtlichen Abweichungen um spezifische Wirkungen der Verunreinigungen handeln.

Was nun den bereits erwähnten Wassereinfluss anbelangt, so bemerkt man bei der Oxal-, Wein- und Maleinsäure bei Vermehrung des Wassergehaltes von 0·03 auf 1·40 Mole im Liter ein Absinken der $k_{s|_2}$ nur auf etwas weniger als die Hälfte bis höchstens ein Drittel, während die k_{HCl} unter diesen Umständen auf ein Fünfzehntel und darunter abnehmen.

Bei den beiden anderen auch in wasserreicherem Alkohol untersuchten Säuren, der Bernstein- und Malonsäure, bedingt eine derartige

Vermehrung des Wassergehalts nur mehr eine ganz geringe, kaum merkliche Verzögerung der Geschwindigkeit der Selbstveresterung[1]).

Nun nimmt das molekulare Leitvermögen all dieser Säuren bei Vermehrung des Wassergehaltes von 0·02 auf 1·40 Mole sehr stark zu — etwa auf das Vierfache — während das des alkoholischen Chlorwasserstoffes dabei eine Verminderung erfährt. Wenngleich dabei, falls man aus den Beobachtungen von H. Goldschmidt und A. Thuesen[2]) an methylalkoholischer Salzsäure auch auf das Verhalten der äthylalkoholischen schliessen darf, trotzdem der Dissociationsgrad des Chlorwasserstoffes eine kleine Erhöhung erfährt, so muss doch die relative Zunahme des Dissociationsgrades der hier in Rede stehenden zweibasischen Säuren eine sehr viel grössere sein. Handelt es sich also auch bei der Selbstveresterung wenigstens zum grossen Teil um eine Wasserstoffionenkatalyse, so war tatsächlich zu erwarten, dass die verzögernde Wirkung des Wassers wesentlich geringer als bei der durch Chlorwasserstoff katalysierten Esterbildung sein würde. Doch ist andererseits zu bedenken, dass gerade die Oxalsäure, deren Leitvermögen am stärksten von den hier untersuchten Säuren durch Wasserzusatz vergrössert wird, nicht etwa den schwächsten, sondern anscheinend den stärksten Wassereinfluss aufweist so wie, dass bei einbasischen Säuren wie z. B. der Trichloressigsäure gleichfalls eine sehr starke Zunahme des Leitvermögens und damit des Dissociationsgrades mit wachsendem Wassergehalt eintritt. Letzterer bedingt sogar bei der genannten Säure überhaupt keine Verzögerung der Geschwindigkeit der Selbstveresterung, doch tritt bei der letztern die durch die Wasserstoffionen bedingte Reaktion, wofür schon der anscheinend bimolekulare gegenüber dem sonst zu erwartenden sesquimolekularen Reaktionsverlauf spricht, nach H. Goldschmidt neben der zwischen den undissociierten Säuremolekülen, beziehungsweise Säure-Alkohol-Komplexen, sich abspielenden Reaktion zurück.

Was nun das Verhalten der $k_{3/2}$ bei fortschreitendem Reaktionsverlauf anbelangt, so lässt sich bei der Oxal- und Maleinsäure, bei letzterer noch stärker als bei ersterer, ein deutliches Absinken dieser Werte erkennen, was mit Rücksicht auf das ganz analoge Verhalten dieser Säuren bei der indirekten Veresterung nicht auffallend ist. Bei der Apfelsäure, wo bei der indirekten Veresterung sogar eine sehr

[1]) Dass der Wassereinfluss auch bei der direkten Veresterung einbasischer Carboxylsäuren gering ist, konnte ich zuerst an der Mandelsäure zeigen [Wien. Ak. Sitz. Ber. **116**, IIb, 1109 (1907)].

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 30 (1912).

starke Abnahme der monomolekularen Konstanten eintrat, zeigt sich keine Abnahme der $k_{3|_2}$, was aber wenigstens zum Teil auf den sehr geringen Umsatz — die Titerabnahme beträgt im äussersten Falle nur 7% — zurückzuführen ist, vielleicht aber auch darauf, dass der beobachtete Anstieg der $k_{3|_2}$ mit sinkender Anfangskonzentration möglicherweise nicht bloss durch Versuchsfehler vorgetäuscht, sondern tatsächlich vorhanden ist, wodurch dann auch in den einzelnen Versuchsreihen mit dem Fortschreiten der Reaktion und der dadurch bedingten Konzentrationsabnahme die $k_{3|_2}$ an und für sich ansteigen müssten.

Bei den übrigen Säuren ergibt sich trotz meist sehr geringem Umsatze ein im allgemeinen eher absteigender Gang der $k_{3|_2}$. Dies kann nur zum kleinsten Teile durch die Wirkung des während der Reaktion entstandenen Wassers erklärt werden, denn diese Wirkung ist ja, wie wir gesehen haben, sehr gering. Es zeigt dies vielmehr an, dass die Estersäuren auch jener zweibasischen Säuren, bei denen bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff das Gegenteil bewiesen worden ist, ohne Katalysator relativ erheblich langsamer verestern als die entsprechende zweibasische Säure, wofür später ein Grund angegeben werden soll. Die Reihenfolge für die Geschwindigkeiten der direkten Veresterung der verschiedenen Säuren ist nicht die gleiche wie bei der indirekten. Bei der letzteren steht die Oxalsäure an der Spitze, dann folgen die Apfel-, Bernstein-, Malon-, Wein-, Malein- und zuletzt die Fumarsäure. Bei der Selbstveresterung steht zwar auch die Oxalsäure an erster Stelle, dann aber kommen die Malein-, die Malon-, die Wein-, und die Apfelsäure, während die Fumarsäure auch hier wieder die kleinste Reaktionsgeschwindigkeit zeigt.

Auch ein unmittelbar ersichtlicher Zusammenhang mit den Dissociationskonstanten ist nicht vorhanden, da weitaus die stärkste Säure, die Maleinsäure, erst die zweite Stelle einnimmt.

Ist aber tatsächlich ein grosser Teil der direkten Veresterung ebenso wie dies für die indirekte ja zweifellos ist, auf eine Wirkung der Wasserstoffionen zurückzuführen, dann ist die geänderte Reihenfolge bei den beiden Arten der Veresterung sofort erklärlich. Denn bei der durch Chlorwasserstoff katalysierten spielen offenbar bei der überwiegenden Stärke der Salzsäure die von den Carboxylsäuren gelieferten Wasserstoffionen gar keine Rolle. Man erhält somit hier die bei gleicher Wasserstoffionen- oder Katalysatorkonzentration überhaupt sich ergebende Reihenfolge, in der die Stellung der einzelnen Säuren nur durch ihre Neigung zur Esterbildung an sich, durch sterische Einflüsse und dergleichen bedingt ist. Hier nun verestert die Oxalsäure etwa sechsmal

rascher als die Maleinsäure, während bei der Selbstveresterung der erstern Säure nur eine 2—$2^1/_2$ mal grössere Konstante zukommt. Im zweiten Falle verestert somit die Maleinsäure relativ $2^1/_2$—3 mal rascher als im ersten und in der Tat ist auch ihr Leitvermögen mehr als dreimal grösser als das der Oxalsäure und somit auch angenähert ihre Wasserstoffionenkonzentration. Denn da die Wanderungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Anionen der hier untersuchten Säuren nicht stark voneinander abweichen werden, kann man im gleichen Alkohol bei gleicher Gesamtkonzentration die Wasserstoffionenkonzentration dem Leitvermögen proportional setzen. Bildet man also das Produkt aus den mit Chlorwasserstoff beobachteten Konstanten k_{HCl} und dem molekularen Leitvermögen (μ_v') — es werden die in 99·95%igem Kalkalkohol ermittelten Werte benützt, bei andern Konzentrationen und Wassergehalten ist aber das Resultat auch nicht wesentlich verschieden —, so müsste man, falls die Geschwindigkeit der Selbstveresterung zweibasischer Säuren im wesentlichen das Ergebnis einerseits auch der bei der indirekten Esterbildung in Betracht kommenden Faktoren ist, andererseits aber der durch die Stärke der Säuren — also ihrer Wasserstoffionenkonzentration und der katalytischen Wirkung des ungespaltenen Moleküls — gegebenen, für die Produkte dieselbe Reihenfolge erhalten wie für die $k_{s_{1/2}}$. Man findet nun:

Tabelle 64.

Säure	$k_{HCl} \cdot \mu_v'$	$k_{s_{1/2}} \cdot 10$	$k_{HCl} \cdot \mu_v'$ Oxalsäure = 1	$k_{s_{1/2}}$ Oxalsäure = 1
Oxal-	3·7 . 0·0526 = 0·161	0·103	1·00	1·00
Malein-	0·58 . 0·1797 = 0·104	0·046	0·64	0·44
Malon-	1·28 . 0·0252 = 0·032	0·010	0·20	0·10
Wein-	0·61 . 0·0101 = 0·006	0·0024	0·038	0·023
Bernstein-[1])	1·84 . 0·0026 = 0·0047	0·0011	0·03	0·011
Fumar-	0·29 . 0·0087 = 0·0025	0·0006	0·015	0·006

Die Reihenfolge der Produkte ist also tatsächlich die gleiche wie die der $k_{s_{1/2}}$. Betrachtet man aber in obiger Zusammenstellung die relativen auf die jeweiligen Werte der Oxalsäure als Einheiten bezogenen Werte, so ist trotz der Unsicherheit der Einzelresultate unverkennbar, dass die Reihe der $k_{s_{1/2}}$ im allgemeinen rascher als die der Produkte abnimmt. Sieht man von der Malein- und Bernsteinsäure ab, so sind die Säuren oben nach sinkender Säurestärke angeordnet, da nun mit letzterer nicht nur die Zahl der H^+, sondern nach einem von Snethlage aufgestellten Satze auch die relative Wirksamkeit der ungespaltenen Mole-

[1]) Vgl. Anmerkung 1, S. 645.

küle abnimmt, ist danach tatsächlich — ausser bei Malein- und Bernsteinsäure[1]) — ein rascheres Absinken der Reihe $k_{s|_2}$ zu erwarten.

Wir wollen nun für die verschiedenen Säuren bei 0·1- und 0·4-normaler Konzentration das Verhältnis der Veresterungsgeschwindigkeiten bilden, die in Alkohol von 0·01 bis 0·03 und in solchem von 1·40 Molen mittlerem Wassergehalte bei Anwesenheit von $^1/_6$-norm. Chlorwasserstoff beobachtet werden (c_{HCl}) und jener anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeiten, die man in den gleichen Säuren ohne Katalysator findet ($c_{0\cdot1s}$ bzw. $c_{0\cdot4s}$).

Ferner soll noch aus den ermittelten molekularen Leitvermögen das Verhältnis der Wasserstoffionenkonzentrationen geschätzt werden, die bei den verschiedenen Säuren bei den beiden obigen Wassergehalten einerseits bei Anwesenheit, andererseits bei Abwesenheit von $^1/_6$-norm. Chlorwasserstoff herrschen. Zu diesem Zwecke wird die Voraussetzung gemacht, dass das Verhältnis der Grenzleitfähigkeiten von Salz und Carboxylsäure bei Anwesenheit von 0·02 und von 1·4 Molen Wasser noch angenähert das gleiche bleibt, nämlich 67 : 61. Aus meinen und den Goldschmidtschen Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich dabei für den $^1/_6$-norm. Chlorwasserstoff bei $w = 0{\cdot}02$ $\mu_v = 28$, bei $w = 1{\cdot}40$ $\mu_v = 19$. Die so erhaltenen Verhältniszahlen sind unter $\frac{H^+_{HCl}}{H^+_{0\cdot1s}}$ bzw. $\frac{H^+_{HCl}}{H^+_{0\cdot4s}}$ angegeben. Schliesslich wird unter $\frac{c}{H}$ (0·1) und $\frac{c}{H}$ (0·4) noch der Quotient aus dem Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeiten und der Wasserstoffionenkonzentrationen angeführt.

Zum Vergleich wurde auch eine einbasische Säure — die Trichloressigsäure — herangezogen, deren Veresterungsgeschwindigkeit ich sowohl bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff als auch ohne Katalysator vor 6 Jahren[2]) in wasserarmem und wasserreicherem Alkohol gemessen habe. Die Daten beziehen sich auf $w = 0{\cdot}1$ und 1·4. Zur Berechnung der $\frac{H^+_{HCl}}{H^+_{0\cdot1s}}$ wurden die Leitfähigkeitsmessungen von Goldschmidt benutzt, dabei wurde für $^1/_6\,n.\,HCl$ $\mu_v = 22$ bei $w_0 = 0{\cdot}1$ angenommen, für 0·1-norm. CCl_3COOH beträgt bei $w_0 = 0{\cdot}1$ $\mu_v = 0{\cdot}41$, bei $w_0 = 1{\cdot}40$ wurde $\mu_v = 1{\cdot}67$ intrapoliert. Ferner wurde angenommen, dass die Grenzleitfähigkeiten der Salz- und Trichloressigsäure bei beiden Wassergehalten sich wie 67 : 61 verhalten.

[1]) Zwischen Bernstein- und Fumarsäure sinken die freilich sehr unsichern $k_{s|_2}$ langsamer als die Produkte, was mit obigem im Einklange steht, so dass nur die Maleinsäure eine Ausnahme macht.

[2]) Loc. cit.

Tabelle 65.

Säure	$\frac{c_{HCl}}{c_{0\cdot1\,s}}$		$\frac{c_{HCl}}{c_{0\cdot4\,s}}$		$\frac{H^+_{HCl}}{H^+_{0.1\,s}}$	
	$w = 0\cdot02$	$w = 1\cdot14$	$w = 0\cdot02$	$w = 1\cdot4$	$w = 0\cdot02$	$w = 1\cdot4$
Oxal-	1136	158	568	79	943	136
Malein-	399	56	200	28	264	41
Malon-	4047	444	2024	222	1820	308
Wein-	8036	1388	4918	694	4829	999
Bernstein-	53340	—	26670	—	15740	—
Fumar-	15280	—	760	—	5413	—
(Trichlor-essig)	65	12	—	—	81	17

Bei allen hier untersuchten zweibasischen Säuren nimmt also beim Übergange von der Veresterung ohne Katalysator zu der mit $^1/_6$ normalem Chlorwasserstoff sowohl in wasserarmem als auch in wasserreichem Alkohol die Reaktionsgeschwindigkeit rascher als die Wasserstoffionenkonzentration zu, denn in obiger Zusammensetzung sind die $\frac{c}{H}$ bei den zweibasischen Säuren stets grösser als Eins. Bei der Trichloressigsäure bemerkt man dagegen das umgekehrte Verhalten.

Nun ist es durch die Arbeiten einerseits von Goldschmidt und seinen Mitarbeitern, andrerseits von Bredig und seinen Schülern sowie einer Reihe anderer Forscher zweifellos festgestellt, dass nicht bloss die Wasserstoffionen, sondern auch die ungespaltenen Säuremoleküle katalytisch wirksam sind. Es wird daher sowohl bei der direkten als auch bei der indirekten Esterbildung nur ein Teil der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit auf die Wirkung der Wasserstoffionen zurückzuführen sein.

Nun nimmt nach Snethlage[1]) mit wachsender Säurestärke das Verhältnis der katalytischen Wirksamkeit eines ungespaltenen Säuremoleküls zu der eines Wasserstoffions $\left(\frac{km}{k^+_H}\right)$ zu[2]), und für Chlorwasserstoff schätzt Snethlage[3]), dass das Säuremolekül in wässeriger Lösung etwa

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 18, 539 (1912).

[2]) Während Goldschmidt u. Thuesen [Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 30 (1912)], wie ich zur Berichtigung meiner in der Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 93 (1914) gemachten Bemerkung hervorheben möchte, nur zugeben, dass ein Zusammenhang zwischen den Affinitätskonstanten und der katalytischen Wirkung des undissociierten Anteils bestehen soll, was aber nach Snethlage [Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 227 (1913)] nicht richtig ist; sondern nur die eben erwähnte Beziehung zu obigem Quotienten besteht.

[3]) In meiner Untersuchung Über die durch Chlorwasserstoff katalysierte Esterbildung in Lösungsmittelgemischen (diese Zeitschrift Bd. 88 [1914]) ist unter jenen

Tabelle 65 (Fortsetzung).

$\frac{H^+_{HCl}}{H^+_{0\cdot4\,s}}$		$\frac{c}{H}(0\cdot4)$		$\frac{c}{H}(0\cdot4)$	
$w = 0\cdot02$	$w = 1\cdot4$	$w = 0\cdot02$	$w = 1\cdot4$	$w = 0\cdot02$	$w = 1\cdot4$
404	61	1·20	1·16	1·41	1·29
118	19	1·51	1·39	1·69	1·47
843	160	2·22	1·44	2·40	1·39
2104	449	1·66	1·39	1·91	1·55
8170	—	3·39	—	3·26	—
2442	—	2·82	—	3·13	—
—	—	0·80	0·70	—	—

die doppelte, in alkoholischer Lösung etwa die gleiche[1]) Wirksamkeit wie das Wasserstoffion haben dürfte. Man kann also den Anteil der Wasserstoffionen an der katalytischen Wirksamkeit von $^1/_6$-normalem Chlorwasserstoff berechnen, wenn man den Dissociationsgrad des letzteren kennt[2]). In absolutem Alkohol beträgt dieser, wie sich aus dem Verhältnisse der von mir gemessenen Leitfähigkeit zu der von Partington[3]) extrapolierten Grenzleitfähigkeit ergibt, etwa 0·44. Für 0·2-, bzw. 0·1-normale methylalkoholische Salzsäure finden Goldschmidt und Thuesen[4]), dass der Dissociationsgrad von 0·51 auf 0·60, bzw. von 0·60 auf 0·67 steigt, wenn der Wassergehalt von 0 auf 1 Mol pro Liter gebracht wird. Verhält sich die äthylalkoholische Salzsäure ähnlich, so kann man ihren Dissociationsgrad bei $w = 1\cdot4$ auf rund 0·5 schätzen. Nun wirken nach der Goldschmidtschen Theorie die Wasserstoffionen nur indirekt katalytisch durch Bildung von Wasserstoff-Alkohol-Komplexionen; in wasserhaltigem Alkohol müsste also die Wirkung der Wasserstoffionen infolge Hydrolyse der letzteren rascher abnehmen als die Wasserstoffionen-Konzentration und nur in absolutem Alkohol ihr proportional sein.

Forschern, die über das Verhältnis $\frac{km}{k^+_H}$ eine Aussage gemacht haben, irrtümlicherweise auch Bredig genannt. Indessen hat letzterer — im Verein mit Braune — nur qualitativ die Mitwirkung der undissociierten Katalysatorsäuremoleküle gefunden. Die S. 94 in meiner oben genannten Arbeit versehentlich Bredig zugeschriebenen Beobachtungen und Schlüsse stammen allein von seinem Schüler Snethlage.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 227 (1913).

[2]) Da nach Snethlage $\frac{k_{HCl}}{k^+_H}$ nur von 1 auf 2 steigt, wenn man von absolutem Alkohol zu reinem Wasser übergeht, so wurde zunächst die Änderung dieses Verhältnisses zwischen $w = 0\cdot02$ und 1·4 vernachlässigt.

[3]) Journ. Chem. Soc. London **99**, 1419, 1939 (1911).

[4]) Loc. cit.

Tabelle 66.

$\frac{k_{HCl}}{k_H^+} = 2$

Säure	% Anteil der $\overset{+}{H}$				$\frac{k_m}{k_H^+} \cdot 10^5$	
	$A = 0{\cdot}1$		$A = 0{\cdot}4$		$A = 0{\cdot}1$	$A = 0{\cdot}4$
	$w = 0{\cdot}02$	$w = 1{\cdot}4$	$w = 0{\cdot}02$	$w = 1{\cdot}4$	$w = 0{\cdot}02$	
Oxal-	34	39	40	43	281 (307)	128 (138)
Malein-	43	46	48	49	700 (762)	320 (348)
Malon-	63	48	68	46	45 (49)	19 (21)
Wein-	47	46	54	52	33 (35)	14 (15)
Bernstein-	96	—	92	—	0·4	0·4
Fumar-	80	—	88	—	6	3
(Trichloressig-)	23	23	—	—	2250	—

Sehen wir aber davon ab und setzen wir die Wirkung der Wasserstoffionen proportional ihrer Konzentration — was, wenn obige Theorie richtig ist, natürlich bei $w = 1{\cdot}4$ einen viel grösseren Fehler als bei $w = 0{\cdot}02$ bedingen würde —, so können wir auch bei der Selbstveresterung den Anteil der Wasserstoffionen an der Reaktion und somit auch das $\frac{km}{k_H^+}$ berechnen. Dabei war es interessant zu untersuchen, ob auch hier der Snethlagesche Satz — Ansteigen der $\frac{km}{k_H^+}$ mit der Säurestärke — zutraf und wenn ja, ob dabei mit Rücksicht auf die geänderte diesbezügliche Stellung der Maleinsäure in alkoholischer und in wässeriger Lösung, die Stärke der Säuren in ersterer oder die in letzterer massgebend war. Ich habe diese Berechnung nun einmal unter der Annahme, dass das Chlorwasserstoffmolekül doppelt so wirksam ist wie das Wasserstoffion $\left(\frac{k_{HCl}}{k_H^+} = 2\right)$ durchgeführt und dann noch unter der Annahme, dass beide gleich wirksam sind $\left(\frac{k_{HCl}}{k_H^+} = 1\right)$; die eingeklammerten Zahlen sind mit den α' der Tabelle 2* berechnet.

Man erkennt in der Tat, falls die der Berechnung zugrunde gelegten Voraussetzungen wenigstens angenähert zutreffen, dass auch hier die relative Wirksamkeit des undissociierten Säuremoleküls mit wachsender Stärke der Säure zunimmt, doch kommt dafür die Stärke der Säure in alkoholischer, nicht die in wässriger Lösung in Betracht, denn das Molekül der Maleinsäure ist relativ wirksamer als das der Oxalsäure.

Auch beim Vergleiche der einzigen einbasischen Säure — der

Tabelle 66 (Fortsetzung).

$\frac{k_{HCl}}{k_H^+}=1$					
% Anteil der $\overset{+}{H}$				$\frac{k_m}{k_H^+}\cdot 10^5$	
$A=0{\cdot}1$		$A=0{\cdot}4$		$A=0{\cdot}1$	$A=0{\cdot}4$
$w=0{\cdot}02$	$w=1{\cdot}4$	$w=0{\cdot}02$	$w=1{\cdot}4$	$w=0{\cdot}02$	
54	58	62	65	124 (135)	52 (56)
67	70	74	74	260 (283)	104 (113)
98	72	106	70	—	—
73	70	84	78	11 (12)	3
149	—	144	—	—	—
124	—	138	—	—	—
35	35	—	—	1250	—

Trichloressigsäure — mit den zweibasischen erkennt man noch die Giltigkeit des Snethlageschen Satzes. Denn für diese auch in alkoholischer Lösung weitaus stärkste Säure wird auch weitaus der grösste Wert für $\frac{km}{k_H^+}$ erhalten.

Für $\frac{k_{HCl}}{k_H^+}=1$ erhält man bei der Bernstein- und der Fumarsäure und auch in einem Falle bei der Malonsäure (für $A=0{\cdot}3$, $w_0=0{\cdot}02$) einen mehr als 100%igen Anteil der Wasserstoffionen, das heisst wirkten letztere proportional ihrer Konzentration, so wäre die von ihnen allein bedingte Wirkung schon grösser als die gesamte überhaupt beobachtete; für $\frac{k_{HCl}}{k_H^+}=2$ dagegen bleibt der prozentische Anteil stets unter 100. Dies würde nun entweder darauf hindeuten, dass $\frac{k_{HCl}}{k_H^+}$ nicht wesentlich kleiner als 2, jedenfalls aber bedeutend grösser als 1 sein müsste oder, dass die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen — was z. B., wie oben erwähnt, nach der Goldschmidtschen Theorie zu erwarten wäre — rascher abnimmt als ihre Konzentration, so dass ihr tatsächlicher prozentische Anteil an der Reaktion kleiner wäre, als die Zahlen der Tabelle angeben. Dann wäre freilich nach einer oben gemachten Bemerkung zu erwarten gewesen, dass sich diese Überschreitungen von 100% bei dem höheren Wassergehalte eher zeigen würden als bei dem niedrigeren, während bei der Malonsäure — für die Fumar- und die Bernsteinsäure konnten wegen des Fehlens der vollständigen Daten die Werte für den höheren Wassergehalt nicht berechnet werden — sich das Gegenteil

zeigt. Indessen ist die Überschreitung hier nicht sehr gross, während wo sie beträchtlich ist, nämlich bei der Bernstein- und Fumarsäure, die der Rechnung zugrunde gelegten Daten sehr unsicher sind, so dass sich aus den Überschreitungen gerade hier keine zwingenden Schlüsse ziehen lassen.

Aus der Tabelle 66 erkennt man nun, dass selbst für $\frac{k_{HCl}}{k_H^+} = 1$ die Reaktionsgeschwindigkeit zumeist recht beträchtlich grösser ist, als sich aus der Konzentration der vorhandenen Wasserstoffionen allein erwarten liesse. Wäre nun der Rest der tatsächlich beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit analog mit der Selbstveresterung einbasischer Säuren allein durch eine in bezug auf die Säure bimolekulare Reaktion bedingt, so müssten die $k_{3|_2}$ mit wachsendem A ansteigen, ja ein solcher Gang müsste sich schon im Falle einer reinen Wasserstoffionenkatalyse zeigen, da bei Vervierfachung der A die Wasserstoffionenkonzentration nicht genau verdoppelt, sondern — ausser bei dem äusserst unsicheren Werte der Bernsteinsäure — auf etwa das 2·2fache erhöht wird. Dies ist auch der Grund, weshalb sich, da ja mit dem 0·316 beziehungsweise $2 \cdot 0{\cdot}316$ fachen des gleichen Mittelwertes von $k_{3|_2}$ gerechnet wurde, für $A = 0{\cdot}1$ ein etwas kleinerer Anteil der Wasserstoffionen — ausser bei der Bernsteinsäure — als für $A = 0{\cdot}4$ ergibt. Ein derartiger Gang der $k_{3|_2}$, wie er nach obigem zu erwarten wäre, ist nun bei der Malein- und Malonsäure jedenfalls nicht, bei der Weinsäure höchstens in absolutem Alkohol — die Werte sind sehr unsicher — vorhanden, während er sich bei der Oxalsäure nur bei den etwas unsicheren mit absolutem Calciumalkohol ausgeführten Versuchsreihen zeigt, dagegen sonst mindestens stark zurücktritt. Die Ursache für das Fehlen, beziehungsweise starke Zurücktreten dieses Ganges kann nun nur die sein, dass neben der analog wie bei der Veresterung einbasischer Säuren in Bezug auf die Säure bimolekularen Reaktion sich auch eine Reaktion abspielt, die bei der Veresterung einbasischer Säuren kein Analogon hat, das heisst es muss auch:

$$R_{Coon}^{Coon} + C_2H_5OH$$

zur Esterbildung führen, beziehungsweise im Sinne der Goldschmidtschen Theorie müsste sich etwa ein aus einem Molekül zweibasischer Säure und einem, eventuell auch mehreren, Molekülen Alkohol bestehender Komplex, ohne dass es der Einwirkung eines zweiten Säuremoleküls bedürfte, in Ester und Wasser umsetzen können.

Man muss also annehmen, dass das ungespaltene Molekül einer zweibasischen Säure, da es eben zwei Carboxylgruppen besitzt, nicht bloss auf ein zweites Molekül der gleichen Säure, sondern auch auf

sich selbst im obigen Sinne katalytisch wirkt, so dass die eine Carboxylgruppe die Veresterung der zweiten des eigenen Moleküls ebenso wie die Veresterung der Carboxylgruppe eines anderen bewirken kann. Da diese Reaktion das Vorhandensein von zwei freien Carboxylgruppen im Molekül erfordert — also bei der Estersäure nicht mehr vor sich gehen kann — ist auch ein Grund für die Abnahme der $k_{s|_2}$ mit dem Fortschreiten der Reaktion gegeben.

Da nun, trotzdem diese letztere Reaktion einen recht beträchtlichen Anteil an der Gesamtreaktion haben muss — sonst könnte sie eben den durch die bimolekulare Reaktion bedingten Gang der $k_{s|_2}$ nicht verdecken —, dennoch der Snethlagesche Satz anscheinend auch für zweibasische Säuren gilt, scheint die relative katalytische Wirkung einer zweibasischen Säure auf ihr eigenes Molekül parallel zu gehen mit der auf ein zweites gleiches Molekül; somit würde der Snethlagesche Satz auch für diese neue Reaktion gelten.

Durch diese Annahme wird nun erklärt, weshalb auch bei nicht stark verschiedenem Anteil der Wasserstoffionen an der Gesamtreaktion, doch bei zweibasischen Säuren die Abhängigkeit der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration eine ganz andere ist als bei einbasischen Säuren. Denn im letzteren Falle spielen sich eben nur die beiden folgenden Reaktionen ab:

1. $RC_{OOH} + H^+ + C_2H_5OH \rightarrow$ (bzw. nach Goldschmidt: $RC_{OOH} + [H.C_2H_6O] \overset{+}{\rightarrow}$).
2. $RC_{OOH} + C_2H_5OH \rightarrow$ (bzw. $RC_{OOH} + [RC_{OOH}.C_2H_5OH] \rightarrow$)

während bei der Veresterung zweibasischer Säuren sich die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit als Summe der Geschwindigkeiten der drei Einzelvorgänge ergibt:

1. $R^{COOH}_{COOH} + H^+ + C_2H_5OH \rightarrow$ (bzw. $R^{COOH}_{COOH} + [HC_2H_6O] \overset{+}{\rightarrow}$)
2. $2\,R^{COOH}_{COOH} + C_2H_5OH \rightarrow$ (bzw. $R^{COOH}_{COOH} + [R^{COOH}_{COOH} \cdot C_2H_5OH] \rightarrow$)
3. $R^{COOH}_{COOH} + C_2H_5OH \rightarrow$ bzw. $[R^{COOH}_{COOH} \cdot C_2H_5OH] \rightarrow$).

Da nun durch Zusatz von grossen Mengen Benzol und ähnlichen schwach dissociierenden Substanzen zum Alkohol, wie ich jüngst zeigen konnte[1]), die elektrolytische Dissociation gelöster Säuren sehr stark herabgedrückt wird, so kann in derartigen Gemischen die nach 1. vor sich gehende Reaktion gänzlich vernächlässigt werden, und die Reaktion wird sich daher bei einbasischen Säuren in bezug auf die Säure gemäss Glei-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 65 (1914).

chung 2 als bimolekular erweisen, was ja auch jüngst Rosanoff in einer Reihe von Fällen beobachtet hat. Dagegen müsste, wenn meine Annahme richtig ist, die Selbstveresterung zweibasischer Säuren in derartigen Gemischen anscheinend von einer niedrigeren als der zweiten Ordnung in bezug auf die Säure sein, da sich der gemessene Umsatz als Summe eines bimolekularen und eines monomolekularen Vorganges, die mit Geschwindigkeiten von gleicher Grössenordnung vor sich gehen, nämlich aus 2. und 3. ergibt. Demnach müssten auch hier — trotz Abwesenheit der Ionenreaktion — die bimolekularen „Konstanten" mit wachsenden A-Werten beträchtlich abnehmen. Diese Folgerung aus meiner Annahme soll demnächst geprüft werden.

Sind die Annahmen, die bei der Ableitung der in der Tabelle 66 für den Anteil der Wasserstoffionen enthaltenen Zahlen gemacht worden sind, auch nur einigermassen richtig, so ist auch der Anteil der Wasserstoffionen an der Selbstveresterung der Trichloressigsäure kein ganz geringer mehr. Es müssten daher die bimolekularen „Konstanten" — da ja daneben auch noch ein „sesquimolekularer" Vorgang in nicht mehr ganz zu vernachlässigendem Betrage sich abspielt — mit wachsenden A-Werten einen mässig absteigenden Gang zeigen. Ein solcher lässt sich wirklich an meiner — loc. cit. S. 529 — gegebenen Zusammenstellung erkennen, wenn er auch als sicherer Beweis für einen tatsächlichen derartigen Anteil der Wasserstoffionen nicht angesehen werden kann, sondern, wie ich seinerzeit ausführte, sich anders erklären lässt[1]).

---

[1]) Es wurde nämlich dort gefunden:

w_m	A: 0·14	0·28	0·57
		$k_2 \cdot 10^5$	
0·1	683	655	625
0·7	702	654	638
1·4	744	682	700
2·0	732	667	645

Nun ergibt sich für $\frac{k_{HCl}}{k_H^+} = 2$ aus Tabelle 66 ein Anteil der $H+$ für $A = 0{\cdot}1$ von 23%; nehmen wir an, dass dieser Anteil bei $A = 0{\cdot}14$ rund $^1/_5$ beträgt, so müssten die k_2 bei Vervierfachung der A um 10% abnehmen, beziehungsweise noch um etwas weniger, wenn man bedenkt, dass bei Vervierfachung der A die $H+$ Konzentration auf etwas mehr als das Doppelte steigt. Für $\frac{k_{HCl}}{k_H^+} = 1$ liesse sich analog eine Abnahme um etwa 15% berechnen. Die hier beobachtete Abnahme würde also ungefähr der zu erwartenden entsprechen; indessen sind die obigen

Ob hier und bei den zweibasischen Säuren der tatsächliche Anteil der Wasserstoffionen, bzw. etwaiger Komplexionen, auch nur annähernd so gross ist, wie die Zahlen in der Tabelle 66 auch nur für $\frac{k_{HCl}}{k_H^+} = 2$ angeben, kann bei der Unsicherheit der gemachten Voraussetzungen nicht entschieden werden, wohl aber konnte gezeigt werden, dass ein derartiger Anteil mit den Beobachtungen nicht in Widerspruch stünde. Je geringer nun aber der wirkliche Anteil der Wasserstoffionen ist (Reaktion 1), desto mehr muss, um die tatsächlich beobachtete Abhängigkeit der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration bei den zweibasischen Säuren erklären zu können, Reaktion 3 hervortreten. Mit dem eben gemachten Vorbehalte würde sich aus der Tabelle 66 ergeben, dass der prozentische Anteil der Wasserstoffionen durch Vergrösserung des Wassergehaltes nicht sehr wesentlich geändert wird. Da nun dabei eine sehr starke Erhöhung des Dissociationsgrades erfolgt, die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit aber abnimmt, ungefähr gleich bleibt oder höchstens eine geringe Erhöhung, wie bei der Trichloressigsäure, erfährt, so folgt, dass die relative Wirkung eines jeden Wasserstoffions dabei sehr wesentlich herabgesetzt wird, die $\frac{k_m}{k_H^+}$ müssten also beträchtlich zunehmen, sie wären somit unter der gemachten Voraussetzung, dass $\frac{k_{HCl}}{k_H^+}$ vom Wassergehalt zwischen $w = 0{\cdot}02$ und $1{\cdot}4$ unabhängig ist, von letzterem stark abhängig.

Dass dagegen in der Tabelle 66 die $\frac{k_m}{k_H}$ mit wachsendem A stark abnehmen, ergibt sich daraus, dass die gesamte nicht durch die Wasser-

Zahlen Mittelwerte aus stark schwankenden Versuchsreihengruppen; stellt man die Mittelwerte der Versuchsreihen selbst zusammen, so lässt sich, wie ich seinerzeit ausführte, ein solcher Gang nicht erkennen, beziehungsweise durch Wiederverseifung erklären. Zusatz von Trichloracetat beeinflusst nach Goldschmidt (diese Zeitschr. **70**, 627) die Geschwindigkeit der Selbstveresterung der Trichloressigsäure nicht, was darauf hindeuten würde, dass der Anteil der $H+$ an der Reaktion erheblich geringer ist, als die Zahl in der Tabelle 66 angibt. Indessen wäre es nicht unmöglich, dass auch das undissociierte Salzmolekül oder dessen Kation an sich beschleunigend wirkt, so dass die durch die praktisch vollständige Beseitigung der $H+$ bedingte Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit teilweise oder vielleicht sogar gänzlich kompensiert würde. Bei der Veresterung der Ameisensäure durch Trichlorbuttersäure scheint Erhöhung der Konzentration des zugesetzten Trichlorbutyrates von einem bestimmten Werte ab nach Goldschmidt die Geschwindigkeit zu erhöhen, denn wenn die Salzkonzentration von 0·05 auf 0·1-norm. gesteigert wird, erhöhen sich die Konstanten im Mittel von 0·0108 auf 0·0127, also um etwa 17%.

stoffionen bewirkte Reaktion als bimolekulare Reaktion 2 angenommen und damit k_m berechnet wurde, während, wie oben ausgeführt, ein sehr erheblicher Anteil der monomolekularen Reaktion 3 zukommen muss; da nun mit wachsender Konzentration der prozentische Anteil der letztern sinken, der der erstern steigen muss, so dürfte obige Abweichung der $\frac{k_m}{k_H}$ vor der Konzentration nur eine scheinbare sein. Bei dem durchwegs sehr geringen Dissociationsgrade wird die Konzentration des ungespaltenen Anteiles bei Erhöhung des Wassergehaltes von 0·02 auf 1·4 Mole praktisch nicht geändert. Es muss somit in jenen Fällen, wo der prozentische Anteil der Wasserstoffionen an der gesamten Reaktionsgeschwindigkeit sich gleich bleibt, der Einfluss der undissociierten Moleküle im selben Verhältnisse wie diese letztere sich ändern, also bei der Oxal-, Malein- und Weinsäure bei obiger Erhöhung des Wassergehalts etwa auf die Hälfte sinken, bei der Malonsäure — zumal mit Rücksicht auf die Vermehrung ihres prozentischen Anteiles — sich ungefähr gleich bleiben, bei der Trichloressigsäure eine geringe Vermehrung erfahren. Somit ist der Wassereinfluss auf die katalytische Wirkung des undissociierten Anteiles von Fall zu Fall verschieden, wenn die oben gemachten Voraussetzungen gelten. Dass der Wassereinfluss auf die gesamte Geschwindigkeit der Selbstveresterung gleichfalls von Fall zu Fall verschieden ist, aber doch meist eine Verzögerung bedingt, wurde bereits erwähnt[1]).

Zusammenfassung.

Es werden die Leitfähigkeiten der Oxal-, Malon-, Bernstein-, Wein-, Fumar- und Maleinsäure bei verschiedenen Konzentrationen bei 25° sowohl in absolutem, bzw. sehr wasserarmem als auch teilweise in wasserreicherem Äthylalkohol gemessen. Dabei ergibt sich, dass die Reihenfolge der Stärke der Säuren eine andere ist als in wässeriger Lösung, da z. B. in letzterer die Oxalsäure, hier dagegen die Maleinsäure weitaus das stärkste Leitvermögen besitzt.

---

[1]) Nach Goldschmidt [Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 627 (1909)] wäre die Reaktion des undissociierten Anteiles (Komplexes) von der Konzentration des Wassers unabhängig. Tatsächlich fand er dies für die Mono- und die Dichloressigsäure und die Trichlorbuttersäure. Aber schon für die Pikrinsäure gilt diese Unabhängigkeit nach seiner Angabe (loc. cit.) nur bis $w = 1$, dann tritt Abnahme ein und 1912 — Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 30 — sagen Goldschmidt und Thuesen: „Es scheinen bei den stärkern Säuren kompliziertere Verhältnisse vorzuliegen." Somit ergibt sich auch aus den Beobachtungen von Goldschmidt und seinen Schülern, dass der Wassereinfluss auf die katalytische Wirkung des ungespaltenen Moleküles, wie ich es hier fand, von Fall zu Fall verschieden ist.

In den gleichen Alkoholen wird auch die Geschwindigkeit der Selbstveresterung bei 25° für die oben genannten Säuren und ausserdem für die Apfelsäure gemessen und jeweilig zu Versuchsbeginn nicht wie bei den einbasischen Säuren entsprechend einer bimolekularen Reaktion dem Quadrate, sondern entsprechend einer „sesquimolekularen" Reaktion der Potenz $^3/_2$ der Konzentration ungefähr proportional gefunden. Es wird nun eine Überschlagsrechnung über den Anteil der durch die Wasserstoffionen bewirkten Reaktion an der Gesamtreaktion angestellt, wobei sich ergibt, dass dieser Anteil zwar recht beträchtlich sein, aber doch bei der Oxal- und eventuell der Maleinsäure 50—70 % nicht übersteigen dürfte. Das Fehlen des demnach zu erwartenden ansteigenden Ganges der „sesquimolekularen" Konstanten mit wachsender Säurekonzentration wird durch die Annahme erklärt, dass bei der Selbstveresterung zweibasischer Säuren zu den beiden bei der Selbstveresterung einbasischer Säuren sich abspielenden Reaktionen, der der Wasserstoffionen und der von je zwei Säuremolekülen — also bimolekularen — mit Alkohol, hier noch eine dritte Reaktion zwischen einem Säuremolekül — also in bezug auf die Säure monomolekulare — mit dem Alkohol kommt. Die eine Carboxylgruppe einer zweibasischen Säure kann also die Veresterung der zweiten Carboxylgruppe des eigenen Moleküls ebenso bewirken wie die Veresterung der Carboxylgruppe eines andern Moleküls.

Der von Snethlage aufgestellte Satz, dass die relative katalytische Wirkung des undissociierten Säuremoleküles mit wachsender Säurestärke wächst, wird auch für zweibasische Säuren bestätigt und scheint auch für die eben erwähnte dritte Reaktion zu gelten. Die verzögernde Wirkung des Wassers ist teils gering, teils überhaupt kaum merklich, demnach von Fall zu Fall verschieden.

Die Reihenfolge für die Geschwindigkeiten der Selbstveresterung der untersuchten Säuren ist nicht die gleiche wie bei der Veresterung mit alkoholischer Salzsäure. Bildet man aber die Produkte aus den mit letzterer erhaltenen Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem jeweiligen Leitvermögen der betreffenden Säure, so erhält man die gleiche Reihenfolge, wie sie die Geschwindigkeiten ihrer Selbstveresterung zeigen. Das deutet darauf hin, dass sterische Einflüsse und überhaupt solche, die für die indirekte Esterbildung in Betracht kommen, auch bei der direkten eine gewisse Rolle spielen müssen.

Wien, am 9. Juli 1914.

Über indirekte Esterbildung in Alkohol-Wassergemischen.

Von

Anton Kailan.

(Eingegangen am 18. 7. 14.)

Kürzlich veröffentlichte ich Versuche[1]) über die durch Chlorwasserstoff katalysierte Esterbildung in Gemischen, die neben Alkohol bis zu 75 Volumprozenten eines zweiten indifferenten Lösungsmittels — Benzol-Äther, Tetrachlorkohlenstoff — enthielten. Über die Geschwindigkeit der indirekten Esterbildung in Alkohol-Wassergemischen mit einem ähnlich hohen Wassergehalte lagen dagegen bisher noch keine Messungen vor und doch boten gerade sie bei der bekannten starken Verzögerung, die der Zusatz schon geringer Wassermengen bedingt, besonderes Interesse.

Nachstehend seien nun einige Versuchsreihen über die durch Chlorwasserstoff katalysierte Veresterungsgeschwindigkeit der Bernsteinsäure in Alkohol-Wassergemischen mitgeteilt, die 12·3, 25, 50 und 75 Volumprozente Wasser enthielten. Daneben führe ich noch einige Messungen über das Leitvermögsn der Salzsäure in derartigen Gemischen an.

Die Bedeutung der Buchstaben ist die gleiche wie in der eben erwähnten und in meinen frühern in dieser Zeitschrift[2]) erschienenen Abhandlungen; es sei daher auf das dort Gesagte verwiesen.

I. Leitfähigkeitsmessungen.

Die Versuchsanordnung und die Versuchstemperatur (25°) waren die gleichen wie in meinen frühern Arbeiten. Die zum Zwecke einer wenigstens ganz rohen Schätzung des Dissociationsgrades α extrapolierten λ_∞ wurden analog dem in Ostwald-Luthers Handbuche (3. Auflage 1910) S. 481 angegebenen graphischen Extrapolationsverfahren gewonnen, wobei die von dem extrapolierten Grenzwerte abgezogene Zahl sich zu der in wässerigen Lösungen abzuziehenden (3·5) angenähert verhielt wie das λ_∞ in dem betreffenden Gemische zu dem in Wasser (415).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 65 (1914).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 706 (1913); **87**, 619 (1914).

Demnach wurden bei dem Gemische mit 75 Volumprozenten Wasser 2, bei dem mit 50% 1, bei den übrigen Gemischen und beim absoluten Alkohol je 0·5 reziproke Ohm abgezogen. Der so im letztern Falle erhaltene Wert für $\lambda_\infty = 67$ stimmt gut mit dem von Partington[1]) extrapolierten (66·5) überein. Der für $C = {}^1/_6$ gefundene Wert fällt mit dem früher[2]) mitgeteilten nahezu zusammen, dagegen sind, wie sich durch Intrapolation ergibt, meine Zahlen etwas niedriger als die Goldschmidt-Udbyschen[3]). Für $C = 0{\cdot}1$ finden diese beiden Autoren 34·1, durch Intrapolation aus meinen Zahlen würde sich 33·2 ergeben. Die Abweichung ist also gering und liegt im richtigen Sinne. Denn die beiden eben genannten Forscher arbeiteten in gut verschlossenen Gefässen, ich nur in einem mit Ebonitdeckel bedeckten, es war daher die Möglichkeit vorhanden, dass der Alkohol etwas Wasser anzog. Ausserdem enthielt der Alkohol Goldschmidts, wie letzterer später fand, vom Trocknen mit Calcium her geringe Ammoniakmengen, während der von mir verwendete Alkohol, wie ich kürzlich ausführte[4]), davon praktisch frei war, da nur wenige Gramm Kahlbaumsches Calcium verwendet worden waren. Ein Ammoniakgehalt aber müsste das scheinbare Äquivalentleitvermögen einer starken Säure wie die Salzsäure grösser erscheinen lassen. Sehen wir aber von diesem jedenfalls nur sehr geringen Fehler ab, so würde, da die beiden erwähnten Autoren für $w = 0{\cdot}025$ $\lambda = 31{\cdot}0$ finden, mein Mittelwert einem Wassergehalte von etwa 0·007 Molen entsprechen. Das Anziehen von solch geringen Wassermengen während der Messung war nicht unmöglich. Ursprünglich war jedenfalls der hier und bei den Veresterungsversuchen verwendete Alkohol absolut, denn er zeigte $d\frac{25^0}{4^0} = 0{\cdot}78511$, und der mit ihm ausgeführte Kontrollversuch mit Benzoesäure ($C = {}^1/_6$) ergab für $w_m = 0{\cdot}027$, $\frac{k}{C} = 0{\cdot}0606$ (ber. 0·0616). Die nachstehend angeführten Werte sind das Mittel aus je zwei Versuchsreihen (vgl. Tabelle 1, S. 678).

Das k des verwendeten Wassers betrug 18.10^{-7} reziproke Ohm, für den Alkohol betrug $k = 3{\cdot}5.10^{-7}$, für die Gemische mit 12, 25, 50 und 75 Volumprozenten Wasser wurde $k.10^7 = 12, 15, 17, 23$ ge-

[1]) Journ. Chem. Soc. London **99**, 1419 1939 (1911).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 65 (1914).
[3]) Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 4 (1909).
[4]) „Über die Geschwindigkeit der Selbstveresterung zweibasischer Säuren", Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 641 (1915).

Tabelle 1.

Vol.-% H_2O	0		12·33		25·03		50·10		75·13	
w	0		6·83		13·85		27·68		41·57	
$\frac{1}{C}$	λ	α	λ	α	λ	α	λ	α	λ	α
3	—	—	29·2	0·57	50·7	0·67	103	0·79	—	—
6	30·0	0·45	33·8	0·66	56·5	0·75	110	0·85	201	0·87
12	34·3	0·51	37·2	0·73	60·3	0·80	115	0·88	207	0·90
24	38·7	0·58	40·5	0·79	63·0	0·83	118	0·91	214	0·93
48	43·6	0·65	43·0	0·84	65·8	0·87	121[1]	0·93	218	0·95
96	48·1	0·72	44·7	0·88	67·2	0·89	—	—	221	0·97
192	52·7	0·79	45·6	0·89	—	—	—	—	223	0·97
∞	67	1	51	1	75·5	1	130	1	230·5	1

funden. Das Leitvermögen des Lösungsmittels wurde nicht abgezogen, da selbst für die grösste Verdünnung ($^1/_{192}$) die Korrektur nur 0·05, 0·2, 0·25, 0·3, bzw. 0·45 reziproke Ohm betragen hätte.

II. Messungen der Veresterungsgeschwindigkeit.

Während bei einem Wassergehalte bis zu 1·4 Molen im Liter, wie ich früher zeigen konnte[2]), die Veresterung der Bernsteinsäure nahezu eine vollständige ist, so dass die Wiederverseifung des gebildeten Esters praktisch vernachlässigt werden konnte, ist dies selbst bei der geringsten der hier untersuchten Wasserkonzentrationen — $w = 6{\cdot}8$ — nicht mehr der Fall. Es musste daher, wie ich gleichfalls früher[2]) ausgeführt habe, nach der Gleichung $k_1 + k_2 w = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - X - \frac{X}{K}}$ gerechnet werden, wo k_1 die Veresterungs-, k_2 die Verseifungskonstante,

$$K = \frac{k_1}{k_2 w} = \frac{X_\infty}{A - X_\infty}$$

darstellt. Die angegebenen Mittelwerte der Konstanten — sie beziehen sich auf Briggsche Logarithmen — sind das arithmetische Mittel der gefundenen. Falls die letzte, bei grösserer Annäherung an den Gleichgewichtswert ja naturgemäss etwas unsichere Bestimmung bei der Berechnung des Mittelwertes nicht berücksichtigt wurde, ist sie eingeklammert. Die K wurden gemäss obiger Gleichung aus den nach relativ

[1]) Bei weiterer Verdünnung lässt sich keine Zunahme der λ erkennen, für $\frac{1}{C} = 96$ wird zwar 122 gefunden, dann aber tritt eine kleine Abnahme ein.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 706 (1913).

sehr langer Zeit gefundenen $A - X_\infty$ gewonnen. Bisweilen wurde statt von der Zeit $t = 0$, von der ersten Bestimmung ab gerechnet.

Tabelle 2.

$A = 0{\cdot}0989$; $C = 0{\cdot}1852$; $a = 7{\cdot}19$; $c = 13{\cdot}46$; $w_0 = 6{\cdot}87$; $w_m = 6{\cdot}89$.

t	$a-x$	$a-x-\frac{x}{K^1)}$	k_1 [2]
0·28	7·21	—	—
7·2	5·83	5·52	0·0137
8·0	5·68	5·34	0·0138
22·62	3·85	3·10	0·0134
47·55	2·38	1·25	0·0132
70·25	1·80	0·60	(0·0126)
504	1·32	—	—

Mittel $k_2 w = 0{\cdot}0031$, $k_1 = 0{\cdot}0135$,
$\frac{k_2 w}{C} = 0{\cdot}0167$, $\frac{k_1}{C} = 0{\cdot}074$.

Tabelle 3.

$A = 0{\cdot}0994$; $C = 0{\cdot}3194$; $a = 7{\cdot}22$; $c = 23{\cdot}20$; $w_0 = 6{\cdot}86$; $w_m = 6{\cdot}88$.

t	$a-x$	$a-x-\frac{x}{K^3)}$	k_1
0·30	7·13	—	—
3·24	6·03	5·78	0·0247
6·58	5·05	4·60	0·0246
7·04	4·87	4·38	0·0255
22·40	2·59	1·60	0·0241
45·6	1·62	0·45	(0·0218)
407·3	1·25	—	—

Mittel $k_2 w = 0{\cdot}0052$, $k_1 = 0{\cdot}0247$,
$\frac{k_2 w}{C} = 0{\cdot}0163$, $\frac{k_1}{C} = 0{\cdot}077$.

Tabelle 4.

$A = 0{\cdot}0988$; $C = 0{\cdot}1852$; $a = 7{\cdot}18$; $c = 13{\cdot}45$; $w_0 = 13{\cdot}86$; $w_m = 13{\cdot}88$;

t	$a-x$	$a-x-\frac{x}{K^4)}$	k_1
0·33	7·15	—	—
7·30	6·44	6·14	0·0066
22·75	5·14	4·31	0·0069
47·80	3·83	2·46	0·0069
70·4	3·16	1·52	0·0068
121·1	2·39	0·44	(0·0071)

Mittel $k_2 w = 0{\cdot}0028$, $k_1 = 0{\cdot}0068$,
$\frac{k_2 w}{C} = 0{\cdot}0150$, $\frac{k_1}{C} = 0{\cdot}0367$.

Tabelle 5.

$A = 0{\cdot}0994$; $C = 0{\cdot}3192$; $a = 7{\cdot}22$; $c = 23{\cdot}19$; $w_0 = 13{\cdot}85$; $w_m = 13{\cdot}87$.

t	$a-x$	$a-x-\frac{x}{K^5)}$	k_1
0·38	7·16	—	—
3·32	6·61	6·36	0·0118
6·80	5·93	5·40	0·0132
22·55	4·13	2·87	0·0127
45·7	2·85	0·97	0·0136
119·6	2·10	—	—
720	2·09	—	—

Mittel $k_2 w = 0{\cdot}0052$, $k_1 = 0{\cdot}0128$,
$\frac{k_2 w}{C} = 0{\cdot}0163$, $\frac{k_1}{C} = 0{\cdot}0401$.

---

[1]) Mit $K = \frac{7{\cdot}21 - 1{\cdot}32}{1{\cdot}32} = 4{\cdot}5$ gerechnet.

[2]) Von der ersten Bestimmung ab gerechnet.

[3]) $K = \frac{7{\cdot}22 - 1{\cdot}25}{1{\cdot}25} = 4{\cdot}78$.

[4]) $K = 2{\cdot}45$.

[5]) $K = \frac{7{\cdot}22 - 2{\cdot}09}{2{\cdot}09} = 2{\cdot}45$.

Tabelle 6.

$A = 0.0993$; $C = 0.1594$; $a = 7.21$; $c = 11.58$; $w_0 = 27.74$; $w_m = 27.76$.

t	$a-x$	$a-x-\frac{x}{K}$ [1]	k_1 [1]	k_1' [2]
0.30	7.20	—	—	—
7.92	6.75	6.32	0.00375	0.00375
22.82	6.03	4.93	0.00375	0.00372
50.20	5.17	3.26	0.00355	0.00346
96.92	4.29	1.56	0.00355	0.00333
167.9	3.80	0.61	(0.00330)	(0.00289)
673	3.48	—	—	—

Mittel $k_2 w = 0.00341$, $k_1 = 0.00365$,
$k_2' w = 0.00301$, $k_1' = 0.00356$,
$\frac{k_2 w}{C} = 0.0214$, $\frac{k_1}{C} = 0.0229$,
$\frac{k_2 w}{C} = 0.0189$, $\frac{k_1'}{C} = 0.0223$.

Tabelle 7.

$A = 0.0989$; $C = 0.1852$, $a = 7.19$; $c = 13.46$; $w_0 = 27.74$; $w_m = 27.76$

t	$a-x$	$a-x-\frac{x}{K}$ [3]	k_1 [3]
0.32	7.24	—	—
7.05	6.78	6.39	0.00436
22.55	5.94	4.85	0.00424
47.55	5.01	3.13	0.00418
96.5	4.04	1.34	0.00414
144.5	3.65	0.62	(0.00402)
238.2	3.42	0.20	—

Mittel $k_2 w = 0.00357$, $k_1 = 0.00423$,
$\frac{k_2 w}{C} = 0.0193$, $\frac{k_1}{C} = 0.0228$.

Tabelle 8.

$A = 0.0993$; $C = 0.3188$; $a = 7.21$; $c = 23.15$; $w_0 = 27.73$; $w_m = 27.75$.

t	$a-x$	$a-x-\frac{x}{K}$ [4]	k_1
0.55	7.15	—	—
7.52	6.39	5.70	0.0074
22.44	5.28	3.65	0.0072
46.92	4.17	1.60	0.0075
96.6	3.57	0.50	(0.0065)
360.0	3.35	0.09	—

Mittel $k_2 w = 0.0062$, $k_1 = 0.0074$,
$\frac{k_2 w}{C} = 0.0195$, $\frac{k_1}{C} = 0.0232$.

Tabelle 9.

$A = 0.0993$; $C = 0.3188$; $a = 7.21$; $c = 23.15$; $w_0 = 27.73$; $w_m = 27.75$.

t	$a-x$	$a-x-\frac{x}{K}$ [5]	k_1
0.15	7.12	—	—
6.85	6.49	5.88	0.0070
21.82	5.21	3.53	0.0077
46.22	4.20	1.66	0.0075
95.92	3.49	0.36	0.0074
214.1	3.29	—	—
359.0	3.31	—	—

Mittel $k_2 w = 0.0062$, $k_1 = 0.0074$,
$\frac{k_2 w}{C} = 0.0195$, $\frac{k_1}{C} = 0.0232$.

---

[1] $K = \frac{7.21 - 3.48}{3.48} = 1.07$.

[2] $K = 1.185$.

[3] Von $t = 0.32$ ab gerechnet.

[4] $K = 1.185$.

[5] $K = \frac{7.21 - 3.30}{3.30} = 1.185$.

Tabelle 10.

$A = 0.0989$; $C = 0.3704$; $a = 7.19$; $c = 26.90$; $w_0 = 27.73$; $w_m = 27.75$.

t	$a-x$	$a-x-\frac{x}{K^1)}$	k_1
0.35	7.16	—	—
7.10	6.35	5.65	0.0080
22.60	5.06	3.26	0.0083
47.65	3.89	1.02	0.0096
70.05	3.56	0.51	0.0089
144.5	3.26	—	—
238.5	3.32	—	—

Mittel $k_2 w = 0.0073$, $k_1 = 0.0087$,
$\frac{k_2 w}{C} = 0.0197$, $\frac{k_1}{C} = 0.0235$.

Tabelle 11.

$A = 0.0988$; $C = 0.1850$; $a = 7.18$; $c = 13.44$; $w_0 = 41.57$; $w_m = 41.58$.

t	$a-x$	$a-x-\frac{x}{K^2)}$	k_1[3])
0.40	7.24	—	—
7.18	6.99	6.37	0.00234
22.8	6.53	4.76	0.00232
70.2	5.75	2.05	0.00224
144.6	5.34	0.59	(0.00216)
312.0	5.23	—	—
503.0	5.19	—	—

Mittel $k_2 w = 0.0058$, $k_1 = 0.00230$,
$\frac{k_2 w}{C} = 0.031$, $\frac{k_1}{C} = 0.0124$.

Nachstehend gebe ich nun eine analoge Zusammenstellung wie bei den früher untersuchten Lösungsmittelgemischen[4]). Die $\frac{k_1}{C}$ red. sind durch Division von $\frac{100\,k_1}{C}$ gef. durch den Alkoholgehalt der verwendeten Mischung in Gewichtsprozenten (85, 71, 45·5, 22·2) ermittelt worden. Bei der Berechnung dieses Prozentgehaltes wurde die beim Auflösen der Chlorwasserstoff- und der Bernsteinsäure eintretende Volumvermehrung nicht berücksichtigt. Den unwahrscheinlichen Fall ausgenommen, dass beim Lösen dieser beiden Säuren die beim Vermischen von Wasser und Alkohol eintretende Volumkontraktion beträchtlich vergrössert wird, erscheint durch obige Vernachlässigung der Alkoholgehalt etwas zu hoch, die $\frac{k}{C}$ red. sind daher etwas zu niedrig; doch kommt dies hier gar nicht in Betracht. Unter $\frac{k_1 \text{ gef.}}{k_{0.03}}$, bzw. $\frac{k_1 \text{ red.}}{k_{0.03}}$ ist das Verhältnis der gefundenen und der reduzierten $\frac{k_1}{C}$ zu der früher[5]) für einen mittlern Wassergehalt von 0·03 Molen pro Liter ermittelten monomolekularen Veresterungskonstante der Bernsteinsäure (Briggsche Loga-

[1]) $K = \frac{7.19 - 3.29}{3.29} = 1.185$.

[2]) $K = \frac{7.24 - 5.19}{5.19} = 0.4$.

[3]) Von $t = 0.40$ ab gerechnet.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 65 (1914).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 706 (1913).

rithmen) angegeben. Für $C = {}^1/_6$ wurde mit $\frac{k_{0\cdot03}}{C} = 4{\cdot}9$ für $C = {}^1/_3$ mit $\frac{k_{0\cdot03}}{C} = 4{\cdot}6$ gerechnet. Bei einem Gehalte von 10·04, bzw. 20·08 ccm Benzol in 40·05, bzw. 40·06 ccm Mischung wurde früher[1]) für $C = {}^1/_6$ $\frac{k}{C} = 3{\cdot}8$, bzw. 2·95 gefunden. Will man also das Verhältnis der Veresterungskonstante im Alkohol-Wassergemische zu der im Alkohol-Benzolgemische mit ungefähr gleichem Alkoholgehalte finden, so muss man das Verhältnis $\frac{k_1 \text{ gef.}}{k_{0\cdot03}}$ mit 1·29, bzw. 1·66, also mit rund ${}^4/_3$, bzw. ${}^5/_3$ multiplizieren. Unter der Rubrik K werden die tatsächlich gefundenen Gleichgewichtskonstanten mitgeteilt; dieses K weicht in einem Falle (Nr. 8) etwas von dem bei der Rechnung benutzten Werte (1·15 gefunden mit 1·185 gerechnet) ab.

Tabelle Nr.	Vol.-% H_2O	C	$\frac{k_1}{C} \cdot 10^3$ gef.	$\frac{k_1}{C} \cdot 10^3$ red.	$10^3 \cdot \frac{k_2}{C}$	$10^3 \cdot \frac{k_2 w}{C}$	$\frac{k_1}{C} \cdot w_m$	$\frac{k_1 \text{ gef.}}{k_{0\cdot03}}$	$\frac{k_1 \text{ red.}}{k_{0\cdot03}}$	K
2	12·3	0·1882	74	87	2·43	16·7	0·51	0·0151	0·0178	4·5
3		0·3194	77	91	2·37	16·3	0·53	0·0167	0·0197	4·78
4	25·0	0·1852	36·7	52	1·08	15·0	0·51	0·0075	0·0106	—
5		0·3192	40·1	56	1·17	16·3	0·56	0·0087	0·0123	2·45
6	50·1	0·1594	22·9	50	0·77	21·4	0·64	0·0047	0·0103	1·07
			(22·3)	(49)	(0·68)	(18·9)	(0·62)	(0·0046)	(0·0100)	
7		0·1852	22·8	50	0·70	19·3	0·63	0·0047	0·0104	
8, 9		0·3188	23·2	51	0·70	19·5	0·64	0·0051	0·0112	1·15[2]
										1·185[3]
10		0·3704	23·5	52	0·71	19·7	0·65	0·0050	0·0109	1·185
11	75·1	0·1850	12·4	56	0·75	31	0·52	0·0025	0·0109	0·4

Wie man aus obiger Zusammenstellung ersieht, ist die Abweichung der k_1 von der Proportionalität mit der Salzsäurekonzentration, die, wie ich vor acht Jahren[4]) zeigen konnte, bei geringen Wassergehalten recht beträchtlich ist, hier wohl noch im gleichen Sinne vorhanden, doch schon bei ca. 7 und 14 Molen Wasser nur mehr sehr gering, während sie bei 28 Molen nicht mehr die möglichen Versuchsfehler übersteigt. Obige Abweichung nimmt also mit steigender Wasserkonzentration wieder ab, während sie in sehr wasserarmem Alkohol meist

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 65 (1914).
[2]) Für Tabelle Nr. 8.
[3]) Für Tabelle Nr. 9.
[4]) Wiener Akad. Sitzungsber. Abt. IIb 115, 341 (1906).

nicht oder im entgegengesetzten Sinne vorhanden ist und zwischen 0·7 und 1·4 Molen Wasser pro Liter ungefähr konstant ist. Die K nehmen mit wachsendem Wassergehalte stark zu, entsprechend der Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Seite von Säure und Alkohol. Die Forderung der Theorie, dass andererseits der Katalysator das Gleichgewicht nicht verschieben darf, ist dort, wo sie geprüft wurde — so bei Nr. 2 und Nr. 3, dann bei Nr. 6 und Nr. 8, 9, 10 —, recht gut erfüllt, da für ca. $^1/_6$- und $^1/_3$-norm. Salzsäure bei gleichem Wassergehalte angenähert die gleichen Werte für K erhalten werden. Wie ein Blick auf die Versuchsreihen lehrt, zeigen die mit diesen Gleichgewichtskonstanten berechneten k_1 keinen oder doch nur einen schwach absteigenden Gang.

Mit steigendem Wassergehalte nehmen die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit ab, und zwar sind sie angenähert verkehrt proportional dem erstern, wie man aus der angenäherten Konstanz des Produktes $\frac{k_1}{C} \cdot w$ erkennt. Allerdings zeigen die in dieser Rubrik mitgeteilten Zahlen einen Gang; die Produkte nehmen bis etwa $w = 28$ zu, von da an wieder ab. Auch die Produkte $\frac{k_2 w}{C}$ sind bis etwa $w = 28$ in erster Annäherung konstant — ein leichtes Ansteigen ist allerdings bereits von $w = 14$ ab zu beobachten —, bei $w = 42$ wird dagegen schon ein erheblich höherer Wert gefunden.

Die Verseifungskonstanten selbst nehmen bis $w = 28$ dementsprechend ungefähr verkehrt proportional mit dem Wassergehalte ab, also angenähert im gleichen Verhältnisse wie die Veresterungskonstanten, was immerhin bemerkenswert ist. Von $w = 28$ ab bleiben die Verseifungskonstanten angenähert konstant. Betrachtet man die auf gleichen Alkoholgehalt umgerechneten Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit $\left(\frac{k_1}{C} \text{ red.}\right)$, so findet man die auffallende Tatsache, dass sie nur bis $w = 14$ abnehmen, von hier ab aber angenähert konstant bleiben. Nun zeigt ein Blick auf die Tabelle 1, dass zwischen $w = 14$ und 28 der Dissociationsgrad der Salzsäure nur wenig zunimmt, zwischen $w = 28$ und 42 aber praktisch konstant bleibt. Wenigstens in diesem letztern Intervall wirkt also, gleichgültig, ob das Wasserstoffion oder das Chlorwasserstoffmolekül der wirksamere Katalysator ist, der Wasserzusatz nicht mehr verzögernd. Aus den $\frac{k_1 \text{ red.}}{k_{0\cdot03}}$ erkennt man, dass Wasserzusatz die katalytische Wirkung der Salzsäure, sowohl bei etwa $^1/_6$-, als auch

bei etwa $^1/_3$-norm. Konzentration[1]) der letztern, wenigstens bei der Veresterung der Bernsteinsäure überhaupt nur auf etwa $^1/_{100}$ bis $^1/_{110}$ der bei $w = 0{\cdot}03$ oder auf etwa $^1/_{120}$ bis $^1/_{130}$ der in vollkommen wasserfreiem Alkohol beobachteten herabzusetzen vermag[2]).

Mit $^1/_6$-norm. Chlorwasserstoff als Katalysator verestert sich die Bernsteinsäure in einem Alkohol-Wassergemische, das 25, bzw. 50 Volumprozente Wasser enthält, 100, bzw. 150mal langsamer als in einem Alkohol-Benzolgemische von gleichem Alkoholgehalte.

[1]) Also anscheinend ganz oder doch in weiten Grenzen unabhängig von der Konzentration, wie denn auch, wie oben erwähnt, die Abweichung von der Proportionalität zwischen der Konzentration und der Veresterungsgeschwindigkeit sowohl bei sehr kleinem als auch bei sehr grossem Wassergehalte gering ist, bzw. gänzlich verschwindet.

[2]) Durch die Vermehrung des Wassergehaltes nimmt zweifellos der Associationsgrad des Alkohols beträchtlich ab, wodurch eine relative Vermehrung der Alkohol-Monomoleküle stattfindet. Ist nun nur oder hauptsächlich die Konzentration dieser letztern massgebend für die Veresterungsgeschwindigkeit, so liesse sich durch diese relative Vermehrung die teilweise oder völlige Paralysierung der antikatalytischen Wirkung des Wassers erklären.

Wien, den 17. Juli 1914.

Einige experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeitsbeeinflussungen.

Von

Erik G. Thorin.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule zu Stockholm.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 2. 15.)

Teil I.

Als Lösungsmittel Wasser.

Es ist eine seit Jahrzehnten bekannte Tatsache, dass die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten durch Zusatz von Elektrolyten beeinflusst wird; diese Erscheinung ist unter dem Namen „Aussalzen" bekannt.

Eine ziemlich grosse Menge Forscher haben sich auf diesem Gebiet beschäftigt. So haben Euler[1]), Biltz[2]), Geffcken[3]), Rothmund[4]), Levin[5]) und viele andere die Probleme zu lösen versucht.

Rothmund nimmt als Ursache der Löslichkeitserniedrigung eine Hydratbildung mit darauf folgender Wasserverbindung an. Die Annahme hat eine Stütze darin, dass Sulfate und Karbonate die grosse Neigung haben, Kristallwasser zu binden, auch grosse Löslichkeitserniedrigungen beeinflussen.

Euler sucht die Lösung der Probleme im innern Drucke. Da der innere Druck der Kontraktion und Kompressibilität proportional ist, und da diese mit der aussalzenden Wirkung parallel geht, hat er diese auf den Binnendruck geführt.

Es liegt nicht im Rahmen dieser Abhandlung, die Ursache der Löslichkeitsbeeinflussungen zu suchen, sondern sie nur mit der chemischen Natur des Elektrolytenzusatzes zusammenzustellen; es hat sich nämlich gezeigt, dass diese Löslichkeitsänderungen von der Natur des ausgesalzten indifferenten Stoffs nicht abhängen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 360 (1899); **49**, 303 (1904).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 41 (1903).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 257 (1904).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 401 (1900); **40**, 611 (1902); **69**, 523 (1910); Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 532 (1908).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 514 (1906).

Vergleicht man die Änderungen, die die Löslichkeit durch Zusatz von anorganischen Salzen erreicht, so sieht man, wie H. von Euler[1]) zuerst hervorgehoben hat, dass die Reihenfolge der Salze, wenn man sie nach der Stärke ihrer vermindernden Wirkung auf die Löslichkeit ordnet, für verschiedene Nichtelektrolyte annähernd die gleiche ist.

Aus den Tabellen von Euler[1]) und Levin[2]) geht hervor, dass die aussalzende Wirkung ein additives Verhalten in bezug auf die beiden Ionen zeigt, Kaliumsalze wirken immer stärker als Ammoniumsalze, Natriumsalze stärker als die beiden. Was die Anionen betrifft, so geht hervor, dass bei gleichen Kationen die Chloride stärker als Nitrate, und Sulfate stärker als Chloride wirken. Schreibt man jedem Ion eine gewisse Wirksamkeit zu, so sieht man, dass das Anion die grösste Rolle spielt, so dass das Anion massgebend für die Grösse der Löslichkeitserniedrigung ist. Eine Beziehung zu den chemischen Eigenschaften der Anionen ist doch nicht unmittelbar ersichtlich.

Bei den experimentellen Versuchen habe ich den von Euler[1]) verwendeten Nichtelektrolyten Äthyläther gewählt. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie in seiner Untersuchung. Kleine Kölbchen mit langen, schmalen Hälsen und einem Inhalt von ca. 50 ccm wurden mit der Salzlösung beschickt und über diese eine gewisse Menge Äther einpipettiert. Unmittelbar hierauf wurde die oben stark verengte Mündung zugeschmolzen und die Höhe der Ätherschicht gemessen. Nach mehrstündigem Schütteln im Thermostaten bei 28° und einer Stunde Ruhe wurde die Säule wieder gemessen. War diese mehr als 3 mm, wurde mit dem so gewonnenen Resultate als Grundlage ein neuer Kolben beschickt und rotiert. Der Durchmesser des Halses wurde durch Einpipettieren von genau 5 ccm Äther und Messung der Ätherhöhe gemessen. Wenn man 6 mm weite und noch schmalere Hälse verwendet, so erhält man Resultate, die nur auf einige Einheiten der zweiten Dezimale der Löslichkeit variieren.

100 ccm reines Wasser lösen 5·85 g Äthyläther bei 28°. Über die Löslichkeit des Äthers bei dieser Temperatur liegen keine andern Messungen vor. Diese Zahl 5·85 ist das Mittel von fünf gut übereinstimmenden Werten. Die im folgenden mitgeteilten Daten sind stets ein Mittel von mindestens zwei gut übereinstimmenden Resultaten.

Die Salzlösungen sind aus reinen, von mir umkristallisierten Salzen aus halbnormalen Konzentrationen hergestellt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 303 (1804).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 514 (1906).

Zuerst habe ich die verschiedenen Halogensalze des Natriums untersucht. Was schon vorher bekannt war, nämlich dass die Wirkung des *Cl*, *Br*, *J* mit seiner Elektroaffinität zunimmt, ist bestätigt und mit *F* komplettiert. Die Zahlen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Tabelle enthält in Spalte:

A das Lösungsmittel,

B die Anzahl Gramm Äthyläther, welche in 100 ccm des Lösungsmittels gelöst werden (l_s),

C den Quotienten $\frac{l_0 - l_s}{l_0} \cdot \frac{1}{n}$, wo n die Konzentration des Elektrolyten bedeutet.

Tabelle 1.

A		*B*	*C*
0·5-norm.	*NaJ*	5·70 g	0·05
0·5 „	*NaBr*	4·68 g	0·40
0·5 „	*NaCl*	4·48 g	0·46
0·5 „	*NaF*	4·15 g	0·58

Stelle ich auf dieselbe Weise die Natriumsalze der Säuren der sechsten Reihe des periodischen Systems zusammen, so bekomme ich:

Tabelle 2.

A		*B*	*C*
0·5-norm.	Na_2SO_4	4·30 g	0·53
0·5 „	Na_2CrO_4	4·22 g	0·56
0·5 „	Na_2MoO_4	4·39 g	0·50
0·5 „	Na_2WO_4	4·12 g	0·59

Mit Ausnahme des Natriummolybdats bilden die Salze eine Reihe mit zunehmenden Werten in bezug auf ihre aussalzende Wirkung. Dass die Molybdänsäure eine Ausnahme macht, war zu erwarten, da sie grosse Neigung sich zu polymerisieren hat.

Auch die beiden Säuren, Phosphorsäure und Arsensäure, kommen in dieselbe Ordnung. Die Vanadinsäure habe ich nicht untersucht.

Tabelle 3.

A		*B*	*C*
0·5-norm.	Na_3PO_4	4·17 g	0·54
0·5 „	Na_3AsO_4	4·20 g	0·55

Um das Zahlenmaterial zu ergänzen, habe ich auch einige andere anorganische Salze untersucht. Sie sind in Tabelle 4 zusammengestellt, der Grösse ihrer Einwirkung nach geordnet.

Tabelle 4.

A			B	C
0·5-norm.		$Hg(CN)_2$	5·71 g	0·04
0·5	„	HN_4NO_3	5·37 g	0·13
0·5	„	$FeCl_3$	5·09 g	0·26
0·5	„	$Na_2Cr_2O_7$	4·84 g	0·31
0·5	„	$FeSO_4$	4·33 g	0·52
0·5	„	$Al_2(SO_4)_3$	3·95 g	0·65

Zu bemerken ist die relativ geringe Löslichkeitsbeeinflussung des undissociierten Quecksilbercyanids. Bemerkenswert ist auch, dass $Na_2Cr_2O_7$ weniger als Na_2CrO_4 die Löslichkeit beeinflusst, was gut in Einklang mit dem Umstand steht, dass Na_2MoO_4 die Löslichkeit zu wenig erniedrigt.

Ich habe auch Kationen von organischer Natur gewählt. Die Natriumsalze wurden von mir durch Umkristallisieren gereinigt. Das Resultat ist in Tabelle 5 und 6 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Anionen von aliphatischer Natur.

A			B	C
0·5-norm.		Ammoniumoxalat	4·74 g	0·38
0·5	„	*Na*-Succinat	4·68 g	0·40
0·5	„	*Na*-Citrat	4·19 g	0·57
0·5	„	*Na*-Acetat	4·15 g	0·58
0·5	„	*Na*-Tartrat	4·12 g	0·59

Tabelle 6.

Anionen von aromatischer Natur.

A			B	C
0·5-norm.		Phtalsaures *Na*	5·88	— 0·015
0·5	„	Zimtsaures *Na*	6·29	— 0·15
0·5	„	Benzoesaures *Na*	5·99	— 0·048
0·5	„	Salicylsaures *Na*	6·44	— 0·20
0·5	„	Benzolsulfonsaures *Na*	6·05	— 0·07

Obwohl das Zahlenmaterial nicht ausreicht, endgültige Schlüsse zu ziehen — die theoretische Bearbeitung möchte ich mir für eine spätere ausführliche Arbeit vorbehalten —, so fällt doch die Verschiedenheit der Löslichkeitsbeeinflussung, welche aliphatische und aromatische Anionen ausüben, unmittelbar stark auf. Die aliphatischen Anionen erniedrigen die Löslichkeit in gleicher Weise und in gleichem Masse, wie man dies bei den anorganischen Anionen findet. Die aromatischen Anionen dagegen erhöhen die Löslichkeit oder beeinflussen

sie nur wenig. Eine Erscheinung, die Hoffmann und Langbeck bei Nichtelektrolyten gefunden haben[1]).

Teil II.

Als Lösungsmittel Äthylalkohol.

Soviel ich in der Literatur gefunden habe, sind Löslichkeitsbeeinflussungen in alkoholischen Lösungen noch nicht studiert worden.

F. A. Hollemann und A. C. Antusch[2]) haben freilich bei den in Wasser fast nicht löslichen Nichtelektrolyten *p*-Acettoluidin, *α*-Acetnaphtalin, Phenylsulfoharnstoff und andern Stoffen eine Erhöhung der Löslichkeit in Äthylalkohol durch Zusatz von Wasser gefunden.

Es war darum von grossem Interesse, zu sehen, wie die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten durch Zusätze von anorganischen Elektrolyten beeinflusst wird. Man konnte erwarten, dass sich dieselbe Erscheinung, also eine Erniedrigung der Löslichkeit, zeigen sollte. Das hat sich aber nicht bestätigt.

Die Schwierigkeit, einen passenden Nichtelektrolyten zu finden, ist leicht einzusehen, wenn man erwägt, dass er sich gut und bequem bestimmen lassen soll, nicht zuviel und nicht zuwenig löslich sein darf und ferner keine Verbindungen mit den in Frage kommenden anorganischen Salzen oder mit dem Äthylalkohol eingehen darf. Von den Stoffen, die ich versucht habe, kommt der von Rothmund und Biltz[3]) benutzte Phenylsulfoharnstoff am meisten in Betracht. Für die Versuche wurde die reinste Qualität, von Kahlbaum bezogen, durch Umkristallisieren gereinigt, verwendet. Der Schmelzpunkt lag bei 152°. Der von Kahlbaum gelieferte Äthylalkohol, ein 99·8 %iges Produkt, wurde benutzt. Während des Versuchs wurde jede Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen. Die Salze wurden von Kristallwasser durch Erhitzen genau befreit, in geschlossenen Wägegläschen gewogen und sogleich in Messkolben mit Äthylalkohol gebracht.

Rothmund und Biltz haben in ihren Abhandlungen die Bestimmungsmethode des Phenylsulfoharnstoffs für die Wasserlösung, die auch anorganische Salze enthalten, angegeben. Sie verwenden eine ammoniakalische Silberlösung, die den Phenylsulfoharnstoff zersetzt, so dass Silbersulfid ausfällt. Gebildetes Halogensilber wird durch Natriumthiosulfat oder Ammoniak in Lösung gehalten. In alkoholischen Lösungen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 385 (1905).
[2]) Rec. trav. Chim. **13**, 277 (1894).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 40 (1900); **43**, 41 (1903).

gibt die Methode ungenaue und zu hohe Werte. Es beruht wahrscheinlich darauf, dass metallisches Silber ausreduziert wird.

Durch Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd ist es mir jedoch gelungen, Phenylsulfoharnstoff in alkoholischen Lösungen genau zu bestimmen. Durch Wasserstoffsuperoxyd wird der Schwefel in Phenylsulfoharnstoff in Schwefelsäure übergeführt. Man verfährt genau wie folgt: In einem Becher mit 50 ccm Wasser, 50 ccm 3 %iger Wasserstoffsuperoxydlösung und 5 ccm 4-norm. Natriumhydroxydlösung werden 5 ccm von der alkoholischen Phenylsulfoharnstofflösung hineinpipettiert. Die Mischung ist auf dem Wasserbade eine Stunde stehen zu lassen, so dass aller Schwefel in Schwefelsäure übergeführt wird. Die Lösung, bis auf 400 ccm verdünnt, kocht man auf, neutralisiert und setzt einen Überschuss von 1 ccm konzentrierter Salzsäure zu. Baryumsulfat wird mit einer siedenden Lösung von Baryumchlorid ausgefällt. Die Methode gibt sehr gute Werte. Um die Genauigkeit zu prüfen, wurden einige verschiedene Mengen Phenylsulfoharnstoff in alkoholischer *NaBr*-haltigen Lösung analysiert.

Folgende Mengen Phenylsulfoharnstoff

0·1000 g 0·1500 g 0·2000 g 0·2500 g	gaben	0·1539 g 0·2304 g 0·3077 g 0·3841 g	$BaSO_4$ gleich	0·1003 g 0·1508 g 0·2006 g 0·2504 g	Phenylsulfoharnstoff

Also im allgemeinen nur wenig zu hohe Werte, welche mit der Adsorptionsneigung des Baryumsulfats im Zusammenhang stehen.

Die Versuchsanordnung entsprach der von Noyes angegebenen. Die zur Herstellung der gesättigten Lösungen verwendeten Flaschen befanden sich an einer elektrisch in Bewegung gesetzten Achse in einem Thermostaten. Die Temperatur wurde auf 28° gehalten, nur selten traten Abweichungen von über 0·05° ein. Die Schüttelflaschen wurden mit 3 bis 4 g feinpulverisiertem Phenylsulfoharnstoff und ca. 50 ccm alkoholischer Salzlösung beschickt. Nachdem die Flaschen mindestens 12 Stunden in Bewegung gehalten worden waren, liess ich sie etwa eine Stunde im Thermostaten stehen, nahm dann mit einer Pipette, vor deren Mündung ein mit Glaswolle vollgestopftes Glasröhrchen angebracht war, 5 ccm heraus und analysierte. Dann wurde die Rotation noch einige Stunden fortgesetzt, hierauf eine neue Probe herausgenommen und analysiert. Im allgemeinen stimmten die beiden Analysen sehr gut überein, so dass ich die Rotation nicht fortzusetzen brauchte. Die mitgeteilten Daten sind also immer ein Mittel von zwei übereinstimmenden Resultaten.

Die Löslichkeit des Phenylsulfoharnstoffs in reinem Äthylalkohol wurde auf zwei Wegen bestimmt, teils durch direktes Abdampfen des Alkohols und Wägen des Rückstands, teils durch die oben erwähnte Methode.

Die gesättigte Lösung ist nach der ersten Weise:

0·2063-norm.
0·2060 „
0·2064 „
0·2062-norm.

Nach der Wasserstoffsuperoxydmethode:

0·2072-norm.
0·2069 „
0·2068 „
0·2067 „
0·2069-norm.

gefunden, also übereinstimmende Werte. Als Wert der Löslichkeit von Phenylsulfoharnstoff ist in folgendem 0·2065-norm. angenommen. Die Resultate meiner Versuche sind in einer Tabelle und in einer Kurve zusammengestellt.

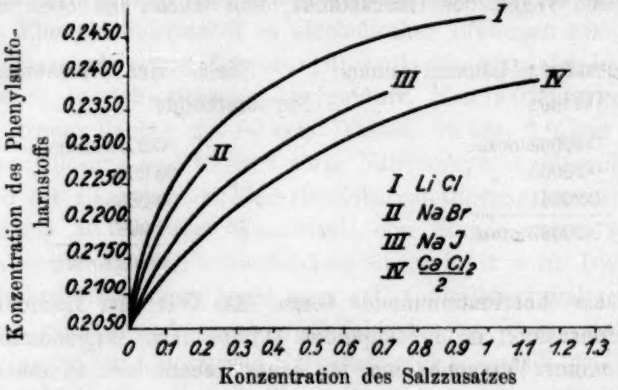
Die folgende Tabelle enthält in Spalte:

A den in Alkohol gelösten Elektrolyten,
B die molekulare Konzentration desselben,
C die Anzahl gewogener Gramm $BaSO_4$ (ein Mittel),
D die Anzahl Mole Phenylsulfoharnstoff, die 100 g Lösung lösen,
E den Quotienten $\frac{1}{n}\frac{0{\cdot}2065 - l_s}{0{\cdot}2065}$.

A	*B*	*C*	*D*	*E*
LiCl	0·168-norm.	0·2656 g	0·2274-norm.	0·60
„	0·337 „	0·2756 g	0·2360 „	0·42
„	0·673 „	0·2850 g	0·2440 „	0·27
„	1·346 „	0·2912 g	0·2494 „	0·15
$CaCl_2$	0·061 „	0·2453 g	0·2101 „	0·28
„	0·122 „	0·2494 g	0·2135 „	0·28
„	0·244 „	0·2565 g	0·2194 „	0·25
„	0·487 „	0·2661 g	0·2279 „	0·21
„	0·975 „	0·2870 g	0·2372 „	0·15
NaJ	0·043 „	0·2454 g	0·2102 „	0·42
„	0·086 „	0·2508 g	0·2148 „	0·46
„	0·172 „	0·2567 g	0·2198 „	0·37
„	0·343 „	0·2652 g	0·2271 „	0·29
„	0·685 „	0·2754 g	0·2359 „	0·21
NaBr	0·022 „	0·2450 g	0·2098 „	0·73
„	0·043 „	0·2480 g	0·2194 „	0·66
„	0·086 „	0·2528 g	0·2165 „	0·57
„	0·172 „	0·2636 g	0·2257 „	0·54

Die zur Veranschaulichung mitgeteilte Kurve ist so gezeichnet,

dass als Abszisse die Konzentration der Salzlösung, als Ordinate die Löslichkeit des Phenylsulfoharnstoffs in Molen eingetragen ist.



Es zeigt sich, dass unerwartete, grosse Löslichkeitserhöhungen erhalten wurden. Hiermit kommt eine neue Erscheinung bei den Löslichkeitsbeeinflussungen zum Ausdruck. Dieselben Salze, ausgenommen *NaJ*, verursachen in Wasserlösung nach den Untersuchungen von Rothmund und Biltz an demselben Nichtelektrolyten starke Löslichkeitserniedrigungen, nehme ich unter denselben Versuchsbedingungen anstatt Wasser als Lösungsmittel Äthylalkohol, so erhalte ich Löslichkeitserhöhungen, und zwar Erhöhungen von ungefähr derselben Grösse wie die Erniedrigungen in Wasserlösung.

Die Löslichkeitsänderungen folgen der Formel $\frac{l_0 - l_s}{l_0}\frac{1}{n}$ nicht. Bei steigender Salzkonzentration sinkt der Wert des Quotienten. Zu bemerken ist auch, dass *NaBr* stärker erhöhend wirkt als *NaJ*.

Zusammenfassung.

1. Die Löslichkeitserniedrigung, welche verschiedene Salze gegenüber Nichtelektrolyten ausüben, variiert stark mit der Natur der erstern Stoffe.

2. Es besteht eine auffallende Verschiedenheit zwischen aliphatischen und aromatischen Anionen in bezug auf die aussalzende Wirkung.

3. Das Lösungsmittel selbst spielt eine wesentliche Rolle bei den Löslichkeitsveränderungen durch Salze.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor H. von Euler, der die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat, spreche ich meinen aufrichtigsten Dank aus.

Abscheidungen aus Flammen durch Elektrizität und Versuche zur Bestimmung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei Flammenleitung.

Von

Bruno Thieme in Berlin.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 11. 14.)

Einleitung.

An anderer Stelle[1]) habe ich bereits vor einiger Zeit einen kurzen Vorbericht über die Abscheidungen fester Substanzen aus Salz- oder Kohlenstoffflammen durch Elektrizität gegeben. Es wurden darin nur allgemeine Beobachtungen mitgeteilt, die aber doch, wie zahlreiche Zuschriften bewiesen, auf allgemeineres Interesse stiessen; zu dem wissenschaftlichen Interesse kommt auch noch eine praktische Frage hinzu, da eine Aufklärung dieser eigenartigen Vorgänge dazu beitragen dürfte, Licht in viele noch dunkle chemische Vorgänge zu werfen, oder doch wenigstens uns in der Erkenntnis jener Vorgänge ein Stück vorwärts zu bringen. Die Untersuchungen dürften einen Kristallisationskern zur Entstehung vieler neuer chemischer Untersuchungen und technischer Verfahren bilden, wie ich denn auch in der Vorarbeit bereits einige praktische Anwendungen, die inzwischen in die Technik Eingang gefunden haben, mitteilen konnte. Es wurden dabei bisher nur niedrige Gleichstromspannungen und hohe Wechselstromspannungen behandelt, wohingegen in diesem Teil das Umgekehrte der Fall ist.

Die in der Vorarbeit mitgeteilten Beobachtungen bezogen sich vorwiegend auf die Abscheidung von Kohlenstoff aus den gewöhnlichen leuchtenden Flammen; indessen liessen diese Versuche in vieler Hinsicht durchaus unbefriedigt, da im Laufe der Untersuchungen eine grosse Anzahl von Nebenfragen auftauchten, die ihrer Lösung harrten. Vor allem war es das Fehlen jeder messenden Verfolgung der Abscheidungsvorgänge, welches zur Fortsetzung der Arbeit aufforderte. Weiter-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 490—499 (1912).

hin entstand aber die prinzipielle und bedeutsame Frage, ob sich die Gesetze von Faraday für diese Abscheidungen bestätigen liessen.

In der ersten einleitenden Arbeit, deren Kenntnis ich hier voraussetzen muss, waren noch Beobachtungen angeführt, die sich auf die Abscheidungen in Flammen bezogen, wenn Funken zwischen den Elektroden in der Flamme übergingen. In der vorliegenden Untersuchung ist von einem weitern Eingehen auf diese Vorgänge Abstand genommen worden, da erstens einmal diese Abscheidungen zwar die gleichen Produkte liefern wie die ohne Funken und Niederspannung erhaltenen Abscheidungen, ihre Entstehungsvorgänge aber im Prinzip doch wesentlich von den hier zu behandelnden Untersuchungen verschieden sind. Zweitens aber glaubt Rausch v. Traubenberg[1]) für Funkenübergänge, wenn auch nicht in Flammen, die Gesetze von Faraday bestätigt zu haben. Wenn die Gesetze aber für Elektrodenabscheidungen beim Funkenübergang in kalten Gasen, sowie für stille Abscheidungen in Flammen gültig sind, so ist mit grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass sie dann auch für Funkenübergänge in Flammen gelten.

Es werden also die in der einleitenden Arbeit gemachten Beobachtungen am Kohlenstoff und Kupfer, sowie an einigen andern Metallen, wie Natrium, Kalium und Quecksilber, bei Abscheidung aus ihren Verbindungen, in dieser Abhandlung durch möglichst exakte Messungen präzisiert und vertieft.

Fehlerquellen.

Es war von vornherein leicht einzusehen, dass die Gewinnung von einigermassen zuverlässigen Werten bei der Abscheidung des Kohlenstoffs Schwierigkeiten haben würde. Infolge der Ausbreitung der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge wird die Flamme unter Umständen nicht unwesentlich abgekühlt, ähnlich dem Vorgang bei dem Hineinbringen eines gewöhnlichen festen Körpers in eine Flamme. Die Folge davon muss sein, dass sich auch Kohlenstoff auf nichtelektrischem Wege zwischen den elektrisch abgeschiedenen Russstämmchen abscheidet. Indessen konnte diese Fehlerquelle fast ganz dadurch eliminiert werden, dass nach dem Erreichen einer gewissen abgewogenen Menge der Abscheidung die Beobachtungen über eine gewisse Zeitspanne einmal mit Strom, das andere Mal ohne Strom weitergeführt wurden. Das Mittel aus mehrern solchen Messungen ergab dann einen ziemlich genauen Anhalt über die Grösse dieser nichtelektrischen Abscheidung, die sich

[1]) Phys. Zeitschr. **13**, 415 (1912). Da es sich aber um Elektrodenzerstäubung handelt, kann die Übereinstimmung nur scheinbar sein.

zu der elektrischen Abscheidung hinzu addiert. Der Einfluss dieser Erscheinung ist bei den nachfolgenden Tabellen ohne weiteres berücksichtigt und rechnerisch aus der Messung ausgeschieden worden.

Der abgeschiedene Russ enthielt prozentual so geringe fremde Beimischungen zu dem Kohlenstoff, dass eine besondere Berücksichtigung fallen gelassen werden konnte, um so mehr als die etwaigen Fehler weit in die durch die übrigen Umstände hervorgebrachten Fehlergrenzen gefallen wären.

Schwieriger war es dagegen, dem Fehler zu begegnen, der sich aus dem Umstande ergab, dass durch die aufsteigenden Flammengase ein Teil des abgeschiedenen Kohlenstoffs in die Luft mit hoch gerissen wurde, und somit nicht zur Wägung gelangte. Da die Gewalt des aufsteigenden Luftstroms um so grösser ist, je ausgedehnter die erzeugende Flamme ist, so wurde eine möglichst kleine Flamme verwendet, was noch den Vorteil hat, dass eine etwaige Verbrennung des bereits abgeschiedenen Kohlenstoffs wegen der geringern Wärmemenge der kleinen Flamme, die eine stärkere Erhitzung des Kohlenstoffs nicht zulässt, vermieden wird. Solange die Elektroden in der Flamme eine gegenseitige Potentialdifferenz haben, bildet sich an der gesamten Oberfläche des abgeschiedenen Kohlenstoffs, soweit er sich in der Flamme befindet, fortwährend neuer Kohlenstoff aus, so dass die Flamme in der Tat gar keine Gelegenheit hat, eine Verbrennung herbeizuführen, falls nicht, wie bemerkt, ihre Wärmeenergie zu gross ist; in diesem letztern Falle würde dann aber auch keine Möglichkeit bestehen, überhaupt Kohlenstoff abzuscheiden. Bei den Abscheidungen anderer Stoffe machte sich der Auftrieb der Flammengase naturgemäss nicht störend bemerkbar, da diese Körper keine so flockige Beschaffenheit wie der elektrisch abgeschiedene Kohlenstoff haben.

Werden sehr hohe Spannungen verwendet, so findet eine elektrostatische Abstossung der geladenen, nur durch feine Berührungspunkte mit der Hauptmasse verbundenen Russstämmchen statt, und die Folge ist ein durch die Flammengase noch besonders begünstigtes Zerstäuben der Abscheidung. Dieser Vorgang nimmt mit der Höhe der Spannung an Stärke zu, so dass also zur Erreichung zuverlässiger Mittelwerte die Messspannung nicht zu hoch gewählt werden konnte. Im allgemeinen findet ein merkbarer Einfluss bei Spannungen von 250 Volt an statt.

Bei den Abscheidungen anderer Körper liess sich ein Einfluss der Messspannung auf die Messgenauigkeit nicht ohne weiteres nachweisen, doch ist anzunehmen, dass die Tatsache, dass Kupfer sich bei Abscheidungen aus Kupfervitriol in geringem Masse auch zuweilen an

der als Gegenelektrode dienenden Platte findet, einer Art elektrostatischen Abstossung zuzuschreiben ist.

Ausser diesen allgemeinen, sich aus der Art der Versuche ergebenden Fehlerquellen finden sich bei den einzelnen Messungen immer noch spezielle Fehlerquellen, auf deren Vorhandensein und ihre möglichste Umgehung oder Vermeidung an den betreffenden Stellen genauer hingewiesen ist. Es liegt jedenfalls in der Natur der Versuche, dass eine ungewöhnlich grosse Anzahl von Fehlerquellen für die messenden Beobachtungen in Betracht kommt, deren Aufsuchung und Erkundung erst eine jahrelange, ununterbrochene Versuchstätigkeit zur Feststellung des prozentualen Einflusses unter den verschiedenen Bedingungen gewidmet werden musste.

Allgemeine Beobachtungen.

Untersuchungen am Kohlenstoff.

Um einen Anhalt über den Stromverlauf bei den verschiedenen zur Anwendung gelangenden Spannungen zu bekommen, wurden mit einem Drehspulengalvanometer von Siemens & Halske Beobachtungen angestellt. Das Galvanometer hatte einen Widerstand von 10000 Ohm; die Stromempfindlichkeit bei 1000 mm Skalenabstand war:

$$c = 8.10^{-9} \text{ Amp./mm.}$$

Für die erhaltenen kleinen Ausschläge α war Proportionalität zwischen Galvanometerangabe und Stromstärke vorhanden.

Als Flamme wurde, um konstante Verhältnisse erzielen zu können,

Messung	III	IV		V		VI	
Potential	α	α		α		α	Bemerkungen
10	12	8		8		8	Kurve IV und VI
20	13	17		10		20	zeigt die Werte im-
30	25	21		15		22	mer eine Minute
40	30	35		17		32	nach dem Anlegen
50	45	47[1])		20	20	35	des Potentials.
60	50	60		25	25	40	Kurve V den Wert
70	80	70		25	25	70[1])	nach 3 Sekunden.
80	80	80	75	30	25	30	75	Die Kurvenwerte V
90	85	75	75	30	35	35	83	und VI sind gut
100	95	75		40	45	45	100	aufgenommen.
110	100	80		45	40	40	100	
120	110	—		—	—	—	—	
130	—	—		50	45	50	—	

[1]) bedeutet, dass von dort ab die Stromwerte $\frac{dz}{dt} = 0$ sind.

eine Leuchtgasflamme von 6 cm Höhe verwendet, deren Gas aus einer Düse von 2 mm Durchmesser entwich.

Es wurden die vorstehenden Werte der Tabelle gewonnen, die sich in der Kurventafel I (Fig. 1) mit den gleichen Ziffern graphisch dargestellt finden.

Die Kurven 1 und 2 der Kurventafel I wurden an einer Kerzenflamme bestimmt, wobei die Ablesung 3 Sekunden nach dem Anlegen des Potentials erfolgte.

Um auch den Einfluss der Russbildung bei höhern Spannungen auf den Stromverlauf festzustellen, wurde noch Kurve 7 aufgenommen, deren Zahlenwerte die nachstehende Tabelle widergibt:

Volt	α mm	Volt	α mm
0·2	0·25	15·1	11·5
0·4	0·5	16·0	12·0
0·6	0·75	17·0	12·2
0·8	1·75—2·00	18·5	12·8
1·0	2·00—2·5	19·0	13·0
1·4	2·75—2·0	20·0	13·3
1·8	2·5—2·0	22·5	14·0
2·02	2·5—2·0	25·0	16·0
2·8	3·0	30·0	17·0
3·3	3·0	35	19·5
3·7	3·0	40	22·5
4·2	3·0	45	25
4·9	5·0	50	25·5
5·5	5·0	55	26
6·0	5·0	60	29
6·5	7·0	65	32
7·3	7·0	70	32·2
8·0	7·0	75	35
8·2	7·5	80	37
9·0	7·5	85	38
10·2	8·0	90	38·5
11·0	8·5	95*	40
11·6	8·5	100	41
12·2	9·0	105	45
12·4	9·3	110	46
12·6	10·0	115	46·9
12·8	10·5		Die folgenden Aufnahmen
13·0	10·5		nach 30″ Potential
13·5	10·5	150	140
14·2	10·5	250	150
14·4	11·0	350	220
14·6	11·0	455	270
14·8	11·2		

Die Elektroden waren hierbei zuvor mit den von frühern Messungen her an ihrer Oberfläche haftenden Russrückständen ca. eine halbe Stunde lang in der Flamme ohne Potential geglüht worden. Derartig behan-

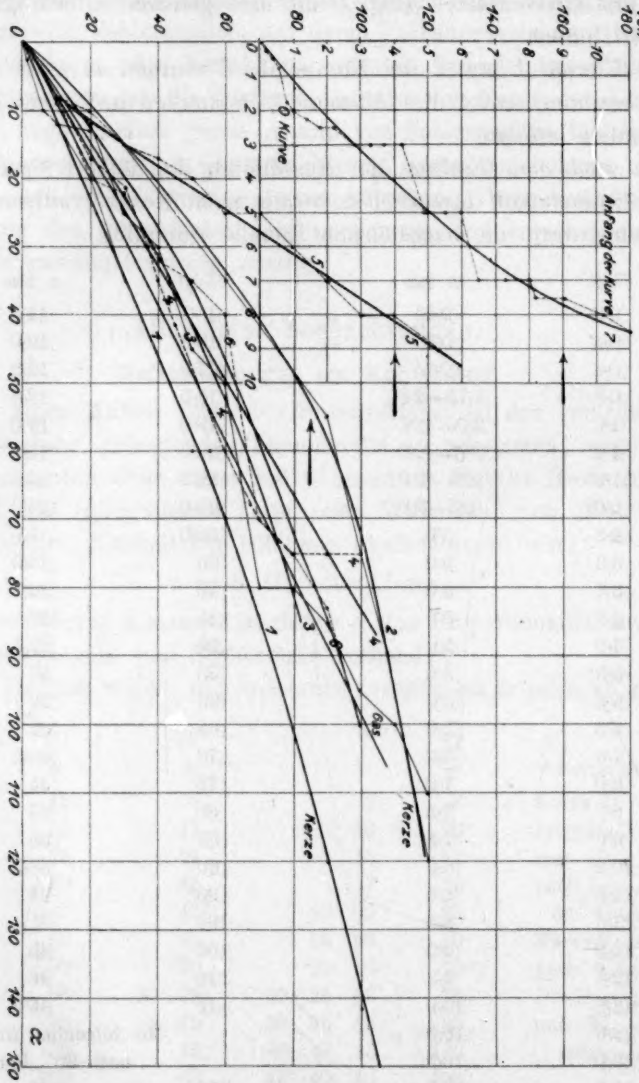


Fig. 1.

delte Elektroden zeigen einen Beginn der Russbildung erst bei 95 Volt (normale Elektroden bei etwa 12 Volt!); selbst dann ist die Bildung noch ausserordentlich schwach (in der obigen Tabelle ist die Stelle durch * gekennzeichnet).

Der Verlauf der Kurve 7 bis zum Potential von 11 Volt ist in der Fig. 1 wiedergegeben; die weitere Kurve des Stromverlaufs bei ausgeglühten Elektroden ist in der Fig. 2 dargestellt.

Charakteristisch für die Beurteilung des Stromverlaufs sind demnach die Kurven 2, 5 und 7.

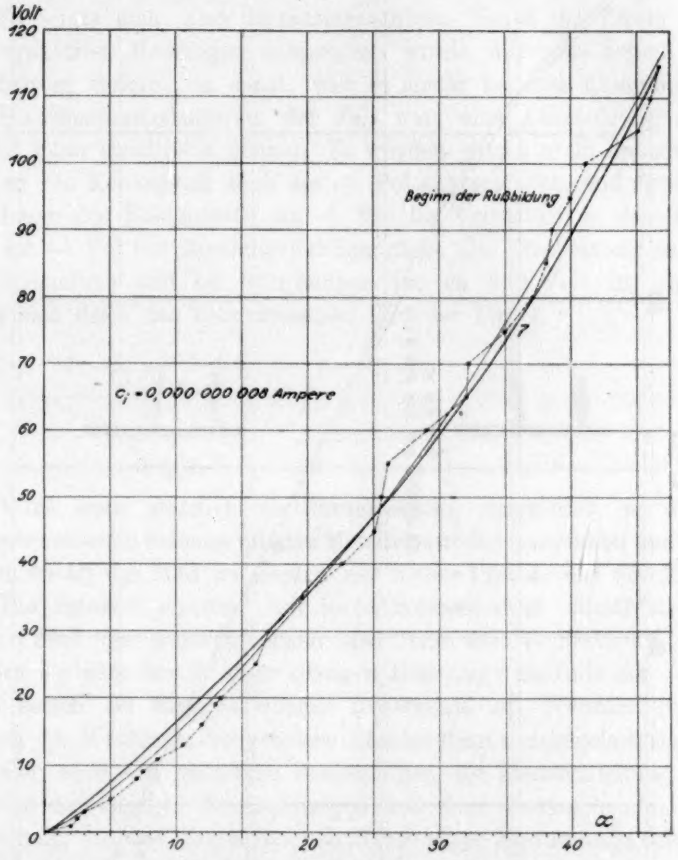


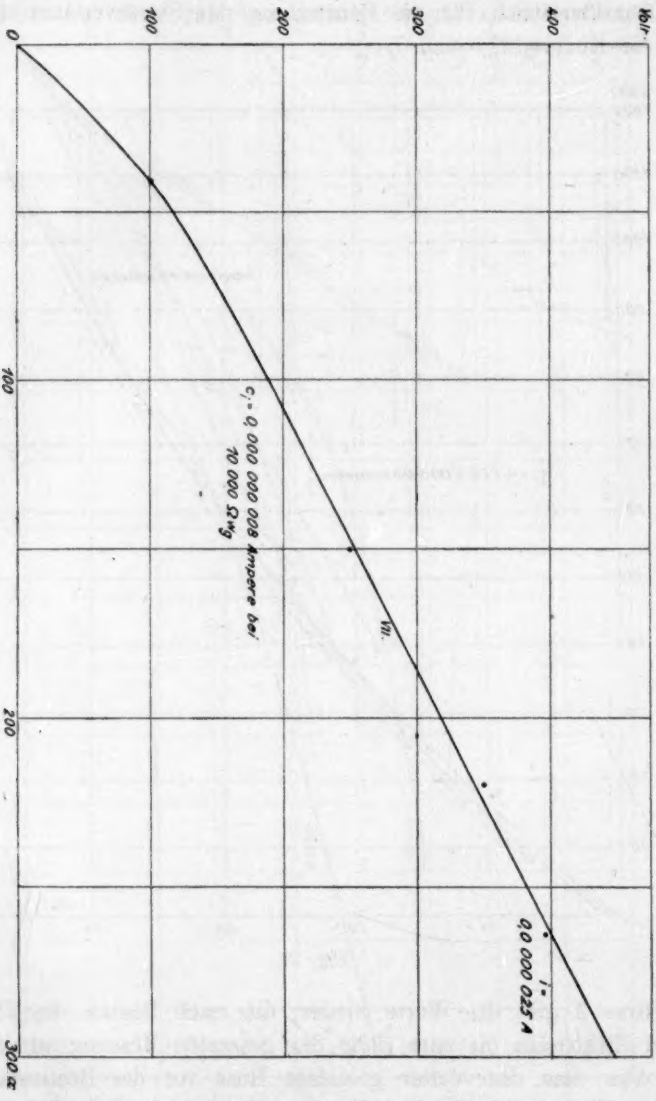
Fig. 2.

Kurve 2 gibt die Werte wieder, die nach Beginn des Potentials an den Elektroden bis zum Ende der gesamten Messung erhalten wurden, ohne dass der vorher gebildete Russ vor der Bestimmung des nächsten Werts entfernt wurde.

Kurve 5 gibt die Werte an, welche der Strom jedesmal 3 Sekunden nach dem Anlegen des Potentials hatte, wenn die von der vorhergehenden Bestimmung herrührende Russabscheidung entfernt worden war.

Kurve 7 zeigt die wie bei Kurve 2 erhaltenen Werte, nur dass die Elektroden zuvor ausgeglüht worden waren.

Es ergibt sich also (Kurve 2), dass die fortschreitende Russbildung



die Tendenz hat, die Stromstärke schneller als die Spannung zunehmen zu lassen. Dieses Resultat liess sich naturgemäss erwarten, doch konnte durch die genaue Festlegung der Zahlenwerte der Einfluss auf die nachfolgenden Messungen erkannt und beseitigt werden.

Die Fig. 3 zeigt noch den Stromverlauf bis zur Spannung von 455 Volt. Die in diesem Falle erreichte grösste Stromstärke ist entsprechend der Galvanometerempfindlichkeit von 0·000000008 Amp./mm bei 1000 mm Skalenabstand:

$$i_{max.} = 0{\cdot}0000025 \text{ Ampère.}$$

Dem entspricht ein Flammenwiderstand von 182000000 Ohm.

Es zeigte sich, dass Dynamomaschinen, denen der Strom zu den vorhergehenden Messungen entnommen wurde, durchaus keinen reinen Gleichstrom liefern, da sonst, wie es später bei den Akkumulatoren- und Hochspannungsbatterien der Fall war, eine Abscheidung nur am — Pol hätte stattfinden können. Es wurden jedoch nicht unbedeutende Mengen von Kohlenstoff auch am + Pol abgeschieden, und zwar wuchs die Menge des Kohlenstoffs am + Pol im Verhältnis zu dem Kohlenstoff am — Pol mit zunehmender Spannung. Die Erscheinung zeigt sich im allgemeinen erst bei Spannungen von ca. 200 Volt an, und zwar ergibt sich dann das nebenstehende Bild der Fig. 4.

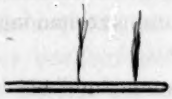


Fig. 4.

Fig. 5.

Wird dann plötzlich die Stromrichtung umgekehrt, so dass die hochgewachsenen Stämme mit den Metallelektroden zusammen den — Pol bilden, so ist das Bild im Beginn der neuen Periode das der Fig. 5.

Die Stämme wachsen mit ihren Seitenzweigen allmählich ineinander. Sind die Russstämmchen also Teile der + Elektrode, so verlängern sie sich nur in einer einzigen Richtung; als Teile der — Elektrode setzen sie dagegen überall Auswüchse an. Während im allgemeinen das Wachstum bei grössern Abscheidungen unregelmässig erfolgt und sich nach den günstigen Bedingungen der Flammenleitung richtet, wachsen die kleinern Abscheidungen mit einer überraschenden Gleichmässigkeit, die nur durch die Schaffung eines Spannungsfeldes erklärt werden kann; die Kuppen aller dieser kleinen Auswüchse endigen in einer Fläche, bedingt durch die grössere Beweglichkeit des negativen Ions, die keine Verschiebung des Spannungsfeldes aufkommen lässt. Da die Erscheinung des grössern Potentialabfalls an der Kathode beim Funken noch deutlicher hervortritt, erklärt es sich, dass selbst Kohlenstoffabscheidungen von einigen Zentimetern Durchmesser eine vollkommen glatte und regelmässige Oberfläche haben, wenn sie durch Funken hervorgerufen wurden, während sich bei mit Niederspannung

erhaltenen Abscheidungen grösserer Mengen dieses Wachstum nicht mehr gleichmässig, sondern den in den Flammen gebotenen Bedingungen entsprechend vollzieht. Die bereits früher[1]) betonte Ähnlichkeit dieser Erscheinungen mit Niederspannung bei Flammen und mit Hochspannung unter gewöhnlichen Verhältnissen tritt also auch hier wieder augenfällig in Erscheinung; sie hat ihren Grund wiederum nur in der grössern Beweglichkeit des negativen Ions. Beim Funken zeigt sich die Erscheinung äusserlich dadurch, dass eine Platte als Kathode einer Spitze als Anode gegenübergestellt wird, um den an der Kathode vorhandenen grössern Potentialabfall unschädlich zu machen. In unserem Falle sind dadurch die oben angeführten Erscheinungen bestimmt. Die Erscheinung prägt sich auch sehr deutlich bei dem folgenden Versuche aus:

An der Leuchtgasflamme von 60 mm Höhe wird eine Abscheidung hervorgerufen, wobei dafür Sorge getragen werden muss, dass die Flamme sehr ruhig brennt. Der dadurch bei einem bestimmten Elektrodenpotential in einem Galvanometer hervorgerufene Ausschlag sei *a*. Darauf werden die Pole vertauscht und der nun vorhandene Ausschlag des Galvanometers werde gemessen; er sei *b*.

Wenn bei *a* der — Pol oben in der Flamme, und bei *b* der + Pol oben in der Flamme ist, ergeben sich z. B. die Werte folgender Tabelle:

Volt	*a*	*b*
110	90	100
	60	100
	80	100
	60	110
	60	100
	110	105
Mittel	77	102

Die obere Elektrode wird immer nur wenig von der Flamme umspült; der Strom fliesst daher in der Richtung von unten nach oben in geringerem Masse als von oben nach unten. Befindet sich nämlich die + Elektrode im obern Teil der Flamme, so ist die — Elektrode, an der ein grösserer Spannungsabfall stattfindet, überall von gut leitenden Gasen umgeben, und der Strom findet kein besonderes Hindernis. Wie nach den Ursachen des Spannungsabfalls und den daraus folgenden Ergebnissen zu erwarten ist, nimmt die Deutlichkeit der Erscheinung mit zunehmender Spannung ab und ist bei etwa 500 Volt vollkommen verschwunden. Diese Erscheinungen der Polarität zeigen sich

[1]) Bruno Thieme, Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 496 (1912).

aber auch bei niedern Spannungen nur dann, wenn eine Unsymmetrie in bezug auf die Umgebung der beiden Elektroden vorhanden ist; sie werden daher bei der Anwendung verhältnismässig grosser Flammen, die eine dauernde Unsymmetrie nicht zur Geltung kommen lassen, nicht zur Beobachtung gelangen. Eine grosse Flamme würde auch infolge ihrer verhältnismässig hohen Wärmekapazität eine Abscheidung des Kohlenstoffs überhaupt nicht zulassen, denn die angestellten Versuche haben ergeben, dass sich die Flammentemperatur in der Nähe der Elektroden in kleinen Flammen mit Beginn der Abscheidung um etwa 200° erniedrigt. Diese an sich nicht unbedeutende Temperaturerniedrigung würde aber bei einer Versuchsflamme mit grosser Wärmekapazität nicht zur Entstehung kommen. Die Abkühlung der Flamme, die sich übrigens bei den verwendeten Flammen im ganzen Flammenraum bemerkbar machte, nimmt langsam mit der wachsenden Abscheidung zu, um schliesslich, immer geringer werdend, einen konstanten Wert zu erreichen. Die elektrisch leitende Flamme verbraucht unter sonst gleichen Bedingungen weniger Gase, was gleichfalls auf ihre niedere Temperatur zurückzuführen ist.

Besonders erwähnt sei noch die Formänderung der Flamme, auf die Verfasser bereits an anderer Stelle[1]) hingewiesen hat. Je grösser die Spannung an den Elektroden ist, d. h. also, je grösser die Stromstärke in der Flamme ist, um so mehr ändert sich die Form der Flamme, und zwar zeigt es sich, dass, entsprechend dem grössern Potentialabfall an der Kathode, die Flamme sich längs der — Elektrode auszubreiten bestrebt ist. Demzufolge ergibt sich das umstehende Bild der Fig. 6; die Formänderung geschieht im Augenblick, wo das Potential an die Elektroden angelegt wird, so dass durch einen künstlich hervorgerufenen schnellen Wechsel des angelegten Potentials eine ständige Erregung der Flamme zu erzeugen ist. Da die Ströme in der Flamme bekanntlich von der Grössenordnung eines $^1/_{100\,000}$ Ampere sind, so erweist sich die Flamme ebenso empfindlich wie ein gutes Galvanoskop. Die Flamme hat sogar gegenüber dem Galvanoskop den Vorteil, niemals durch Überlastung zerstört werden zu können, und für jede beliebige Spannung verwendbar zu sein.

In der Fig. 6 deuten die schraffierten Stellen der Zeichnung die sich beim Anlegen des Potentials ergebenden Verbreiterungen der Flammen an. Infolge dieser auftretenden Verbreiterungen des Flammendurchmessers verkürzt sich die Flamme etwas in ihrer Höhe. Das Bestreben der Stromlinien, ihren Weg gegen einen möglichst kleinen

[1]) Elektrotechn. Zeitschr. **34**, 592—593 (1913).

Widerstand zurückzulegen, führt dabei zu den Erscheinungen der Fig. 7, wo links eine Flammenform dargestellt ist, wenn die Elektroden ohne Potential sind, während rechts die gleiche Flamme mit angelegtem Potential gezeigt wird. Die Elektroden sind dabei von vorn gesehen.

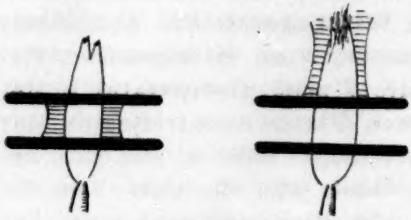


Fig. 6.

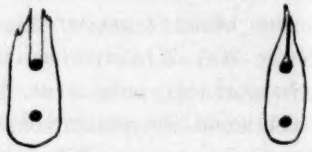


Fig. 7.

Ähnliche Erscheinungen von allerdings nur geringer Grössenordnung ergeben sich, wenn nur einer der beiden Pole in der Flamme ist. In diesem Falle stellt die Flamme mit der in ihr befindlichen Metallelektrode zusammen den Pol der Leitung gegen den in der schlechtleitenden Aussenluft befindlichen Gegenpol, bzw. gegen Erde vor. Die Folge davon ist, dass sich die Flamme ein wenig, z. B. bei 50 mm Flammenhöhe etwa um 1 mm verlängert, wenn der — Pol in der Flamme ist. Die Änderung der Flammengrösse ist nur beim wechselnden Anlegen des Potentials zu bemerken. Ist der — Pol gleichzeitig gut geerdet, so tritt die Erscheinung naturgemäss nicht auf.

Befindet sich der + Pol alleine in der Flamme, so verkürzt sich die Flamme etwas. Da nun die immer ein wenig russende Flamme beim Einführen einer hochgeladenen — Elektrode im Russen unterstützt, beim Einführen einer hochgeladenen + Elektrode im Russen gehindert wird, so ist anzunehmen, dass bei der Bildung des gewöhnlichen Russes in einer Flamme gleichfalls innere elektrische Kräfte als tätig anzunehmen sind, da sich sonst die auch mit dem Auge leicht wahrzunehmende Verminderung der Russbildung beim Einführen der geladenen + Elektrode nicht erklären lassen würde.

Damit der Versuch nicht misslingt, ist es besonders in diesem Falle, wo die Ströme ausserordentlich schwach sind, wichtig, dass die eingeführten Elektroden bereits zuvor einmal zur Russabscheidung benutzt wurden; frische Elektroden geben anfangs immer nur ganz geringe Abscheidungen. Vollkommene blanke Metallelektroden zeigen oft überhaupt keine elektrische Abscheidung. Allerdings darf der Russ auch nicht durch zu langes Verweilen ohne Potential in der Flamme einbrennen, da sonst wieder die bereits oben beschriebene Erscheinung

eintritt, dass die um die Elektrode liegende Russschicht zu einem schlechten Leiter wird. Schnelle und reichliche Abscheidungen lassen sich in den vorbeschriebenen Fällen jedenfalls immer nur mit einer bereits vorhandenen Russschicht auf der Elektrode als Grundlage für die neuen Abscheidungen gewinnen.

Die abgeschiedenen Russteilchen können sich dadurch an der Elektrode festhalten, dass sie sich ständig nach allen Seiten hin ästig verzweigen und auf diese Weise innig ineinander wachsen. Werden nun sehr hohe Spannungen verwendet, so findet die Kohlenstoffabscheidung in einem so schnellen Masse statt, dass die einzelnen Äste nicht mehr die Zeit haben, sich innig miteinander zu verbinden; infolgedessen hängen die neugebildeten Flocken oft nur an einer einzigen Stelle mit der übrigen Kohlenstoffabscheidung zusammen und werden daher von der starken Strömung der heissen Flammengase leicht abgerissen und fortgeschleudert. Oft kommt es auch vor, dass sich infolge der stetigen Arbeit der Flammengase ganze Partien ablösen und in die Luft getragen werden. Daraus leitet sich her, dass mit wachsender Spannung die Flamme auch immer stärker zu „funken" beginnt, wobei die in der Flamme glühenden hochgerissenen Russteilchen diesen Eindruck erwecken. Aus diesem Grunde ist, wie eingangs schon erwähnt wurde, bei den quantitativen Messungen nur mit verhältnismässig niedrigen Spannungen gearbeitet worden.

Wenn sich ein Teil des abgeschiedenen Russes von der Elektrode löst, so bleibt er oft noch mit einer ganz kleinen Stelle mit der Hauptmenge in Verbindung; infolge dieser bestehenden leitenden Verbindung wird das Russkörperchen vom Strome durchflossen, setzt neuen Russ an und verhält sich zugleich genau wie ein frei beweglicher, stromdurchflossener Leiter im magnetischen Felde. Das magnetische Feld wird in diesem Falle durch das Feld der Erde gebildet. Die abgelösten Teilchen führen daher je nach der in ihnen vorhandenen Stromrichtung eine Drehung um ihren Haltepunkt aus, deren Drehungssinn sich durch die sogenannte „Linke Hand-Regel" bestimmen lässt und in der Mehrzahl der Fälle auch damit übereinstimmt. Allerdings üben oft die aufsteigenden Flammengase auf das bewegliche Russstück eine überwiegende Drehwirkung im entgegengesetzten Sinne aus. Das tritt aber nur bei bestimmten Formen des Russes ein; im allgemeinen ist es der Einfluss des erdmagnetischen Feldes, der mit der Komponente der Stromrichtung zusammen die Drehrichtung des gelösten Russes bestimmt. Die Stücke rotieren dabei ziemlich langsam. —

Vor dem Übergang zu den quantitativen Messungen mögen noch

einige wenige Beobachtungen mitgeteilt werden, die an Wechselströmen mit der Russabscheidung gemacht wurden.

Die Elektrolyse flüssiger Körper hat gezeigt, dass bei Verwendung von Wechselströmen keine Abscheidung an den Elektroden erfolgt, da bei Umkehrung der Stromrichtung eine Rückbildung der abgeschiedenen Körper stattfindet. Oberflächlich betrachtet, wäre demnach auch hier keine Abscheidung zu erwarten. Bei genauerem Zusehen ergibt sich jedoch, dass eine elektrische Rückbildung des abgeschiedenen Kohlenstoffs nicht stattfinden kann, da die hierzu nötigen Vorbedingungen fehlen. In der Tat bestätigt das Experiment, dass beim Anlegen von Wechselstrom an die Flammenelektroden an diesen Kohlenstoff abgeschieden wird, bei gleichen Verhältnissen an beiden Elektroden im gleichen Masse; praktisch ist meistens eine Elektrode (die kühlere!) begünstigt.

Als besonders auffallend muss hierbei vermerkt werden, dass die Abscheidungen selbst den elektrischen Einflüssen des um die Elektroden herum vorhandenen Feldes unterliegen, d. h. die Abscheidungen (Russstämmchen) schwingen in der Frequenz des erregenden Stroms. Zur Erklärung der Erscheinung ist wieder nur ein Russstämmchen als ein stromdurchflossener, in einem Magnetfeld freibeweglicher Leiter zu betrachten. Das Magnetfeld ist durch das Feld der Erde gegeben; die aus der Richtung des Stroms und der Richtung des Erdfeldes resultierende Bewegung des einseitig (an der Elektrode) befestigten Russleiters muss sich beim Wechsel der Stromrichtung gleichfalls umkehren und somit beim schnellen Stromwechsel (100/sec-norm.) ein Mitschwingen des leichten Russkörperchens erzeugen.

Da der Auftrieb der Flammengase und andere mechanische Einflüsse sehr wohl eine Änderung der Schwingungsrichtung hervorrufen können, so ist diese nicht immer, wie sie es eigentlich sein müsste, senkrecht zur Richtung des Erdfeldes. Eine praktische Anwendung dieser Erscheinung findet sich an anderer Stelle[1]) beschrieben.

Befindet sich nur eine Elektrode in der Flamme, so wird eine genau gleich so grosse Abscheidung erzielt, wie wenn beide Elektroden gut leitend verbunden wären; bei Gleichstrom findet in diesem Falle so gut wie keine Abscheidung statt. Die Enden der abgeschiedenen Russstämmchen vibrieren gleichfalls in der Frequenz des erregenden Wechselstroms. Die Schwingungen können auch mit der wechselnden Aufladung der Flamme erklärt werden, wobei die geladene Flamme elektrostatisch auf die Kohlenstoffteilchen wirkt und sie anzieht oder

[1]) B. Thieme, Elektrotechn. Zeitschr. **34**, 592—593 (1913).

abstösst. Dass eine rein elektrostatische Anziehung und Abstossung der abgeschiedenen Kohlenstoffteilchen, welche ohne Ladung sind, zu beobachten ist, wurde bereits in der einleitenden Arbeit festgestellt. Diese elektrostatische Empfindlichkeit des Kohlenstoffs zeigt sich besonders schön in der folgenden Anordnung:

Die Pole einer Wechselstromleitung werden zu zwei, sich in einer leuchtenden Kohlenstoffflamme gegenüberstehenden Plattenelektroden geführt, worauf ein Funkenübergang zwischen den Elektroden herbeigeführt wird. Die Funken bringen Kohlenstoff zur Abscheidung, der nun rotglühend zwischen den Plattenelektroden aufsteigt. Werden diese Teilchen durch die Schlitze einer schnell rotierenden Stroboskopscheibe betrachtet, so ist deutlich zu sehen, wie die wechselnde Ladung der Plattenelektroden auf den Weg des aufsteigenden Kohlenstoffteilchens einwirkt. Dieser Weg wird infolge der wechselnden Anziehung und Abstossung zu einer sinusförmigen Wellenlinie, die sich infolge der Schnelligkeit des aufsteigenden rotglühenden Teilchens deutlich markiert.

Stehen sich zwei Elektroden als Pole eines Funkeninduktors in einer Flamme gegenüber, so scheidet sich der Kohlenstoff in vollkommen gleichmässiger Ausbildung am — Pol ab. Nur im direkten Funkenstrom ist die Bildung durch die Gewalt der Entladungen etwas gestört. Die Abscheidung ist in diesem Falle eine elektrolytische, denn wenn die einzelnen Sekundärspulen des Funkeninduktors parallel geschaltet werden, so wird die Abscheidung stärker, wobei der Strom seiner Stärke nach zunimmt, die Spannung aber im gleichen Verhältnisse abnimmt. Bei einer elektrostatischen Anziehung ist jedoch die Spannung wesentlich von Einfluss, da mit fallender Spannung auch die Anziehung schwächer werden muss, während im vorliegenden Falle gerade das Umgekehrte der Fall ist.

Wird nun bei dem Induktor die Stromrichtung umgekehrt, so dass die Elektrodenplatten das entgegengesetzte Vorzeichen bekommen (bei grösserem Elektrodenabstand liefert der Induktor sekundär nur Strom in einer Richtung!), so lösen sich die vorher gebildeten Kohlenstoffabscheidungen katastrophenartig von der jetzigen + Elektrode ab und zerstäuben gewaltsam in den Raum hinein. Diese Abstossung ist demnach elektrostatisch, da sie allein von der Höhe der verwendeten Spannungen abhängt und mit diesen wächst.

Während so der auf elektrischem Wege abgeschiedene Kohlenstoff eine ausgesprochene Polarität gegen verschiedene Ladungen hat, auch dann noch, wenn er seine eigene elektrische Ladung an einer Elektrode abgegeben hat, zeigt sich der auf gewöhnlichem

Wege abgeschiedene Kohlenstoff als elektrisch indifferent. Zu diesem Zwecke wurde der folgende Versuch angestellt:

Mit Hilfe einer Flamme, deren Luftzufuhr ungenügend gross gemacht worden war, wurde ein feiner und kontinuierlicher Strom aufsteigenden Russes erzeugt. Kurz vor seiner Auflösung musste dieser Russstrom zwischen zwei, gegenseitig auf verschiedenes Potential gebrachten Metallplatten von den Abmessungen 60×100 mm hindurchgehen. Das elektrische Feld zwischen diesen Platten wurde durch eine kleine, mit einem konstant laufenden Motor betriebenen Influenzmaschine erzeugt. Daher hatte jede Platte während der Beobachtungen ein annähernd konstantes Potential. Die Fig. 8 veranschaulicht die erzielten Resultate.

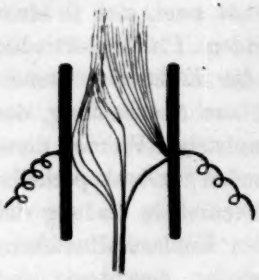


Fig. 8.

Es ist deutlich zu erkennen, wie sich der aufsteigende Russstrom durch seine zu den Platten an einzelnen Stellen verschiedene Lage in zwei Teile spaltet, von denen je ein Teil von einer Platte angezogen, und — nach Aufnahme der Ladung — wieder abgestossen wird. In der warmen ionisierten Luft verlieren die einzelnen Teilchen schnell wieder ihre Ladung, so dass beide Zweige des aufsteigenden Russstroms zusammenkommen und gemeinsam weitergehen.

Die dem vorangegangenen entsprechenden Erscheinungen zeigen sich, wenn in eine isolierende Flüssigkeit, z. B. Petroleum, zwei Elektrodenplatten eingesenkt werden. Die Platten müssen dabei horizontal und untereinander angeordnet sein. Gehen elektrische Entladungen zwischen den Platten vor sich, welche das isolierende Öl in Form von Funken durchbrechen, so scheidet sich aus dem Öl Kohlenstoff in fein verteiltem Zustande ab. Nach wenigen Sekunden kommen bei ziemlich schwachen Entladungen schon Millionen von Kohlenstoffpartikelchen auf einen Tropfen der Flüssigkeit.

Werden die Platten nun schwächer geladen, so dass keine Funken mehr übergehen können, so unterliegen die Kohlenstoffpartikelchen doch dem Einfluss des elektrischen Feldes zwischen den Platten; sie ballen sich zusammen und führen eine wirbelnde Bewegung zwischen den Platten aus. Ausserdem ist aber noch die gleiche stossweise Bewegung einzelner Schwärme solcher Teilchen zu beobachten, wie sie in der einleitenden Arbeit S. 495, 7. Absatz, bereits für gaserfüllte Räume beschrieben und erklärt wurde; ein nachteiliger Einfluss der Flüssigkeit auf die Schnelligkeit der Bewegung war nicht zu bemerken.

Als letzte der Beobachtungen, welche allgemeineres Interesse beanspruchen, war noch der Fall zu untersuchen, wie sich der abgeschiedene Kohlenstoff, der sich als so ungemein empfindlich gegen Spannungsschwankungen erwiesen hatte, verhalten würde, wenn sehr schnelle elektrische Schwingungen (10000 Schwingungen in der Sekunde) auf ihn einwirken würden.

Zur Erzeugung der schnellen Schwingungen wurde die Schaltung der Fig. 9 gewählt.

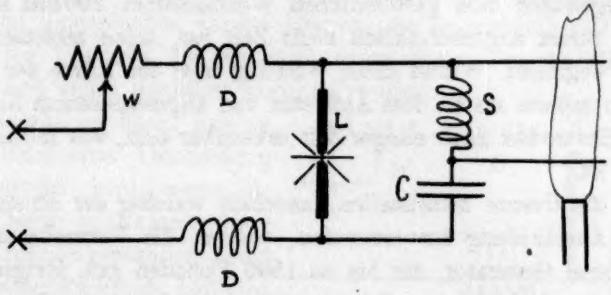


Fig. 9.

Die Frequenz der Schwingungen eines parallel zu einem Lichtbogen geschalteten Schwingungskreises berechnet sich zu:

$$n = \frac{1}{2\pi\sqrt{SC}},$$

wo C den Wert der Kapazität, S den Wert der Selbstinduktion des Kreises bezeichnet. Bei geringem Ohmschen Widerstande des Schwingungskreises ist die Genauigkeit der Berechnung genügend gross. Der vom Lichtbogen L ausgesendete Ton gibt mit seiner Höhe die Frequenz der Schwingungen an. In der Fig. 9 ist D eine Drosselspule und W ein Vorschaltwiderstand. Die Elektroden der Flamme können in der Schaltung auch mit den beiden Belegungen des Kondensators verbunden werden. Wie zu erwarten war, scheidet sich kein Kohlenstoff an den Elektroden ab. Dabei handelt es sich hierbei um ziemlich beträchtliche Ströme, da im Schwingungskreise 1—2 Ampère fliessen, wenn der Lichtbogen 3 Ampère erhält (der Lichtbogen hat eine Länge von 2—3 mm, die Kapazität eine Grösse von 1—2 Mikrofarad).

Diese an sich unbedeutende Tatsache, dass hochfrequenter Wechselstrom keinen Kohlenstoff auf elektrolytischem Wege in der Flamme abscheidet, gewinnt sofort erhöhte Bedeutung, wenn dabei die Analogie zu den Vorgängen bei elektrischen Messungen an Elektrolyten betrachtet wird.

Bei Maschinenströmen gestatten die bestehenden Unregelmässigkeiten und die verhältnismässig wenigen Wechsel der Stromrichtung in einer Sekunde jedem Stromstoss, eine Abscheidung von Kohlenstoff zu beginnen und sie zu vergrössern. Die Schwingungen des mit dem Lichtbogen in Serie geschalteten Schwingungskreises sind dagegen rein sinusförmig, wie z. B. Duddell[1]) gezeigt hat. Die Amplituden sind also beiderseitig der Nullinie auch vollkommen gleich gross. Bei der Frequenz 10000 folgen die Wechsel so ausserordentlich schnell aufeinander (gegenüber dem gewöhnlichen Wechselstrom 200mal schneller), dass der Strom augenscheinlich nicht Zeit hat, seine zersetzende Wirkung zu beginnen. Würde diese Wirkung trotz der Kürze der Zeit eintreten, so müsste sie an dem Auftreten von abgeschiedenem Kohlenstoff an den Elektroden nach einiger Zeit erkennbar sein, was indessen nicht der Fall ist.

Um die Grenze festzustellen, innerhalb welcher der Strom befähigt ist, eine Abscheidung hervorzurufen, wurden die Versuche mit einem hochperioden Generator, der bis zu 1500 Perioden gab, fortgesetzt. Mit der höchsten erreichbaren Frequenz beginnend, wurde diese langsam erniedrigt und beobachtet, bei welcher Frequenz zuerst eine Abscheidung sichtbar wurde. Die Frequenzstufe war 20, die jedesmal 300 Minuten lang eingehalten wurde. Die erste sichtbare Abscheidung wurde in der betreffenden Flamme mit einer Frequenz 840 erreicht, so dass der wirkliche Beginn bei ca. 900 Perioden liegen wird.

Da hierbei in der Sekunde 1800 Stromwechsel vor sich gehen, ergibt sich das interessante Resultat, dass unter den vorliegenden Verhältnissen die Elektronen in der Flamme eine Zeit von 0·0006 Sek. brauchen, um überhaupt eine ionisierende Wirkung in Erscheinung treten zu lassen.

Im Verhältnis zu den bei den Messungen des Leitvermögens von Elektrolyten zur Verwendung kommenden Stromwechseln ist die Periode einer gewöhnlichen Wechselstrommaschine schon ziemlich gross, und doch kann sie noch Polarisationsfehler ergeben, wie oben am Beispiel mit dem Kohlenstoff gezeigt worden ist. Andererseits hat sich ergeben, dass bei Verwendung hochfrequenter, durch einen Lichtbogen erzeugter Wechselströme keine Fehler infolge von Polarisation mehr möglich sind, weshalb zu genauen Messungen hochfrequente Ströme zur Verwendung kommen müssen. Eine darauf bezügliche Schaltung zeigt Fig. 10, wobei als Telephon ein hochohmiges Telephon T mit ca. 3000 Ohm Widerstand zur Verwendung

[1]) u. a. Physik. Zeitschr. 2, 425 u. 440 (1901).

gelangt. *A* ist der auf dem Messdraht verschiebbare Kontakt, *B* sind die Elektrodengefässe mit der Messflüssigkeit. Der Ton im Telephon ist ausserordentlich rein und hell und lässt sich sehr scharf einstellen. Der Lichtbogen brennt wiederum mit ca. 2 Ampère bei 2 mm Kohlenabstand. Zwischen der Messanordnung und dem Kondensator kann unter Umständen noch ein Transformator eingeschaltet werden, welcher die Kondensatorspannung nach unten transformiert, um nicht Ströme in die Messanordnung zu bekommen, welche dem Körper bei Berührung der Leitungen unangenehm werden können; die Drosselspulen *D* sollen dagegen den Übertritt des hochfrequenten Stroms in die Gleichstromleitung und somit unnötige Verluste verhindern.

Bemerkt sei noch, dass in der Flamme eine Abscheidung hervorgerufen wird, wenn sie sich, in Serie zu Kapazität und Selbstinduktion geschaltet, direkt im Schwingungskreise befindet. Infolge der hohen Dämpfung durch den hohen Ohmschen Widerstand kann dann keine Schwingung zustande kommen; dagegen genügt der ausserordentlich schwache Ladestrom der Kondensatorplatten, um die Abscheidung von Kohlenstoff hervorzurufen. Es ist das ein charakteristisches Beispiel für die Empfindlichkeit dieses elektrochemischen Vorgangs.

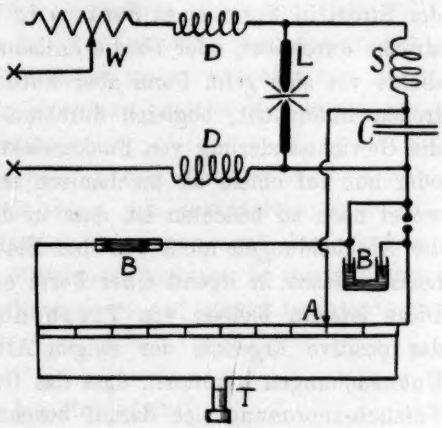


Fig. 10.

Quantitative Messungen und Untersuchung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes für Flammenelektrolyten.

Es war vom Beginn der Untersuchungen an vorgesehen, nachdem es erst einmal gelungen war, auf elektrischem Wege Abscheidungen der in der Flamme enthaltenen Elemente zu erhalten, die Messungen quantitativ zu ergänzen, und vor allem zu untersuchen, ob das Gesetz von Faraday auch Gültigkeit für die elektrolytische Abscheidung aus Flammen besitzt. Es ist bereits anfangs auf die mannigfachen Schwierigkeiten hingewiesen worden, die sich schon bei der Betrachtung der Versuchsverhältnisse erkennen liessen; weit zahlreicher aber waren die sich erst während der Untersuchungen ergebenden Hindernisse, die zeitweilig an dem Gelingen des Ganzen zweifeln machten.

Wenn es dennoch gelungen ist, einigermassen zuverlässige Werte zu erzielen, so ist dies nur einer unablässigen Änderung der Versuchsbedingungen und der Hilfsmittel zuzuschreiben, die indes im allgemeinen hier in ihrer Reihenfolge nicht mehr aufgeführt zu werden brauchen; nur auf die wesentlichen Grundlagen der Messungen soll demnach eingegangen werden.

In einer neuern Arbeit glaubt Rausch von Traubenberg[1]) den experimentellen Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei Verwendung des Funkenübergangs an Funkenstrecken mit Kondensatoren zu erbringen. Auf die Arbeit selbst kann hier nicht weiter eingegangen werden, da ein wesentlicher Unterschied darin liegt, ob der Strom in Form eines Funkens in höchster Konzentration eine Gasstrecke durchsetzt, oder ob die Entladung stiller und in mässiger Stromdichte vor sich geht. Dann aber wurde die Gewichtsänderung der Elektroden untersucht, obgleich durchaus nicht festzustehen scheint, dass die Gewichtsänderung von Funkenelektroden auf einem elektrolytischen oder nur auf einem als mechanisch anzusprechenden Vorgange beruht, wobei noch zu beachten ist, dass in den vorliegenden Untersuchungen die Abscheidungen nicht von den Elektroden, sondern von den in den heissen Gasen in irgend einer Form enthaltenen Elementen herrührten. Diese letztern bleiben von Traubenberg unbeachtet. Dennoch liess das positive Ergebnis der obigen Arbeit auch bei den vorliegenden Untersuchungen vermuten, dass das Gesetz gelten würde, so dass die Versuchsanordnung sich darauf beschränken konnte, die Gültigkeit zu prüfen. Der Arbeit von Traubenberg kommt der Fall näher, wo Kohlenstoff aus Flammen durch Funken abgeschieden wird, doch lassen sich dabei zuverlässige Werte leider nicht gewinnen.

Nach dem Faradayschen Gesetze ist die in einem Elektrolyten zersetzte Menge der Zeit und der Stromstärke proportional; ferner ist die von demselben Strom in verschiedenen Elektrolyten zersetzte Gewichtsmenge dem chemischen Äquivalentgewicht proportional. Abgesehen von der oben zitierten Arbeit ist nun der Beweis bisher fast durchweg auf flüssige Leiter ausgedehnt worden.

Beim Funkenübergang in Gasen, wobei die Temperatur des durchsetzten Gases nur eine relativ geringe Rolle spielt, ist nicht klar zu erweisen, dass auch alle die Elektrodenoberfläche passierenden Elektrizitätsteilchen elektrolysenähnliche Wirkungen ausüben können; gleichfalls bekommen die Messungen infolge der recht beträchtlichen Oxydierung der Metallelektroden leicht ein anderes Ergebnis, wenn sich

[1]) Physik. Zeitschr. **13**, 415 (1912).

auch einige der Fehlerquellen durch passende Wahl der Versuchsbedingungen ausschalten lassen.

Ähnlich liegt der Fall, wenn die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes für Flammenleitung festgestellt werden soll. Hierbei spielt die Temperatur des die Flammenleitung vermittelnden Gases eine wesentliche Rolle, da durch hohe Temperaturen bei der Feinheit und der grossen Oberfläche der Abscheidungen erhebliche Verluste infolge von Verdunstung und — bei der Unmöglichkeit, den Sauerstoff bei den Messungen abzuschliessen — von Verbrennung eintreten können. Die als Abscheidungen entstandenen chemischen Produkte sind insgesamt einer starken chemischen Beeinflussung durch die Flammengase unterworfen, so dass die Ergebnisse einer einzelnen Messreihe stets mit grösster Vorsicht aufgefasst werden müssen. Immerhin lässt sich wieder durch eine grössere Anzahl von Messungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen ein Anhalt dafür gewinnen, welche Messungen den grössten Wahrscheinlichkeitswert besitzen.

Die einzelnen Messungen mit dem grössten Wahrscheinlichkeitswerte werden dann wieder im einzelnen mit veränderten Faktoren untersucht, so dass schliesslich derartige Messungen nach dem Prinzip der zweifachen Auslese brauchbare Mittelwerte ergeben. In dieser Weise sind die nachstehend angeführten Messreihen auf einem langwierigen Wege gewonnen worden.

Bestimmungen am Kohlenstoff.

Infolge der ausserordentlichen Feinheit des abgeschiedenen Kohlenstoffs, wodurch eine sehr schnelle Verflüchtigung ermöglicht wird, begegnen die Bestimmungen am Kohlenstoff besondern Schwierigkeiten. Es ist gezeigt worden, wie mit wachsender Spannung an den Elektroden eine starke Zerstäubung des Kohlenstoffs an den Elektroden eintritt, so dass sich im allgemeinen ein zu geringes Gewicht ergeben wird. Andererseits wieder ist ein Plus an Gewicht dadurch zu befürchten, dass sich an den bereits vorhandenen Kohlenstoffabscheidungen gewöhnlicher Russ auf nichtelektrischem Wege ansetzt. Diese Schwierigkeiten sind schon im vorangehenden eingehender behandelt worden, und es hat sich gezeigt, dass die beiden Erscheinungen sich gewichtsmässig ohne einen verhältnismässig grossen Einfluss zeigen, sobald nur die Spannungsdifferenz an den Elektroden gering ist. Aus den bereits angeführten Messungen mit verschiedenen Potentialen ergab sich, dass der Wert:

$$i = f(e)$$

angenähert als eine gerade Linie dargestellt werden kann. Diese Funktion gilt auch dann noch, wenn wir es, wie bei den vorliegenden Abscheidungen, mit Elektroden von veränderlicher (wachsender) Oberfläche zu tun haben. Für die Versuche gelangten durchweg Gasflammen zur Verwendung, die auf nicht zu niedrige Temperaturen gebracht wurden, um die gewöhnliche Russabscheidung nicht zu stark zu begünstigen. Die Vorversuche bestätigten, dass Flammen, die gerade keinen Russ mehr in die Luft schickten (wenn sich in ihnen schon die Elektroden befanden!), die sichersten Werte ergaben.

Die leicht von den Elektroden zu entfernenden Abscheidungen wurden — im Gegensatz zu den spätern Messungen — von den Elektroden gelöst und für sich gewogen, was naturgemäss viele Vorteile mit sich brachte. Der Abstand der beiden Eisenelektroden voneinander betrug 20 mm; um einen möglichst geringen Flammenwiderstand zu bekommen, wurden verhältnismässig breite Elektrodenformen gewählt, wobei zu beachten war, dass eine gewisse Grösse, die sich je nach der Flammengrösse ergab, nicht überschritten wurde, da sich sonst die Flamme zu sehr längs den Elektroden ausbreitete und die Kohlenstoffabscheidung behinderte. Das Galvanometer hatte in diesem Falle eine Stromempfindlichkeit von 16.10^{-5} Ampère pro Skalenteil. Vor der Messung wurde die Abscheidung erst 20 Minuten lang hervorgerufen, da sich erst dann, wie eingangs dargelegt wurde, annähernd konstante Stromwerte ergeben. Aus dem gleichen Grunde waren die Elektroden zuvor längere Zeit ohne vorherige Befreiung von den anhaftenden Oxyd- und Kohlenstoffschichten zu Kohlenstoffabscheidungen benutzt worden. Die Flammenleitung wurde von zwanzig in einer Reihe brennenden Leuchtgasflammen von der konstanten Höhe 60 cm gebildet.

Die Abscheidung selbst, die gemessen werden sollte, wurde in einem Zeitraume von 30 Minuten hervorgerufen. Den neben den experimentell gewonnenen Werten in den Tabellen angeführten theoretischen Werten wurden die folgenden elektrochemischen Werte zugrunde gelegt:

Kohlenstoff fünfwertig: 2·4: 0·0002510
einwertig: 12: 0·0012552.

Die Zahlen geben also die Gewichtsmenge Kohlenstoff in Gramm an, die 10 Ampère theoretisch in 1 Sek. abscheiden müssten.

Die nachstehende Tabelle wurde so gewonnen, dass nach der innerhalb von 30 Minuten erfolgten Abscheidung die abgeschiedenen maximalen Gewichtsmengen gemessen wurden. Die in der Tabelle angeführte, jeweils nächsthöhere Stromstärke wurde dann dadurch erzielt,

dass die Spannungsdifferenz an den Elektroden so lange erhöht wurde, bis die Stromstärke um fünf Skalenteile gewachsen war. Mit diesem Zeitpunkt begann die neue Messung bei nunmehr konstantem Strom.

$t = 30$ Sek. $c_t = 0{\cdot}00016$ Ampère.

Spannungsdifferenz in Volt e	Stromstärke in Skalenteilen	Stromstärke in Ampère	Gewichtsmenge des Kohlenstoffs in g berechnet C fünfwertig (Äquivalentgew. = 2·4)	Gewichtsmenge des Kohlenstoffs in g berechnet C einwertig (Äquivalentgew. = 12)	Gewichtsmenge des Kohlenstoffs in g beobachtet
123	5	0·0008	0·0036	0·1951	0·345
188	10	0·0016	0·0072	0·3902	0·572
251	15	0·0024	0·0108	0·5853	0·731
320	20	0·0032	0·0144	0·7804	0·857
380	25	0·0040	0·0180	0·9755	0·963
449	30	0·0048	0·0216	1·1706	1·043

Die Werte dieser Tabelle sind in die umstehende Kurvenfigur eingetragen worden, um damit das Verhältnis zwischen den berechneten und gemessenen Werten leicht übersichtlich darzustellen.

Es ist aus Fig. 11 klar zu erkennen, dass der Kohlenstoff, welcher für niedere Temperaturen als fünfwertig anzusprechen ist, in unserem Falle sich elektrolytisch abgeschieden offenbar weit näher der theoretischen Kurve für den einwertigen, als der Kurve für den fünfwertigen Kohlenstoff nähert. In der gezeichneten Darstellung bleibt die Kurve des fünfwertigen Kohlenstoffs in ganz ausserordentlicher Weise in der Nähe der Basis, so dass die Endwerte der praktisch gefundenen Kurve einen fünfzigmal grössern Wert haben als die Endwerte der theoretisch gefundenen Kurve des fünfwertigen Kohlenstoffs. Der Unterschied der Werte der gemessenen Kurve gegen die Werte der theoretischen Kurve für den einwertigen Kohlenstoff weist bei der höchsten verwendeten Spannung nur eine Abweichung von 10 % auf, die an und für sich allerdings gross genannt werden muss, im Verhältnis zu den übrigen Werten und den ungünstigen Versuchsbedingungen aber als grosse Annäherung betrachtet werden kann.

In der Nähe von etwa 350 Volt wurde bereits bei den Vorversuchen bemerkt, dass bei normalen Flammengrössen (6—7 cm bei 2 mm Düse) das Russen der Flamme ausserordentlich stark wurde; infolge der schnellen und überstürzten Neubildung war der Kohlenstoff nicht mehr imstande, sich mit den übrigen Teilchen genügend zu verbinden, so dass er von den Flammengasen fortgerissen wurde. Schon dem äussern Ansehen nach war dieser Vorgang so stark, dass sich keine

Vermehrung des Kohlenstoffs an den Elektroden mehr zeigte. Zu diesen bereits ausgeführten Tatsachen ergibt sich nun nach den Kurven in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, dass die Gewichtskurve, die bei niedern Spannungen durchweg über dem theoretischen Wert bleibt, da der abgeschiedene Kohlenstoff in reichem Masse mit Fremd-

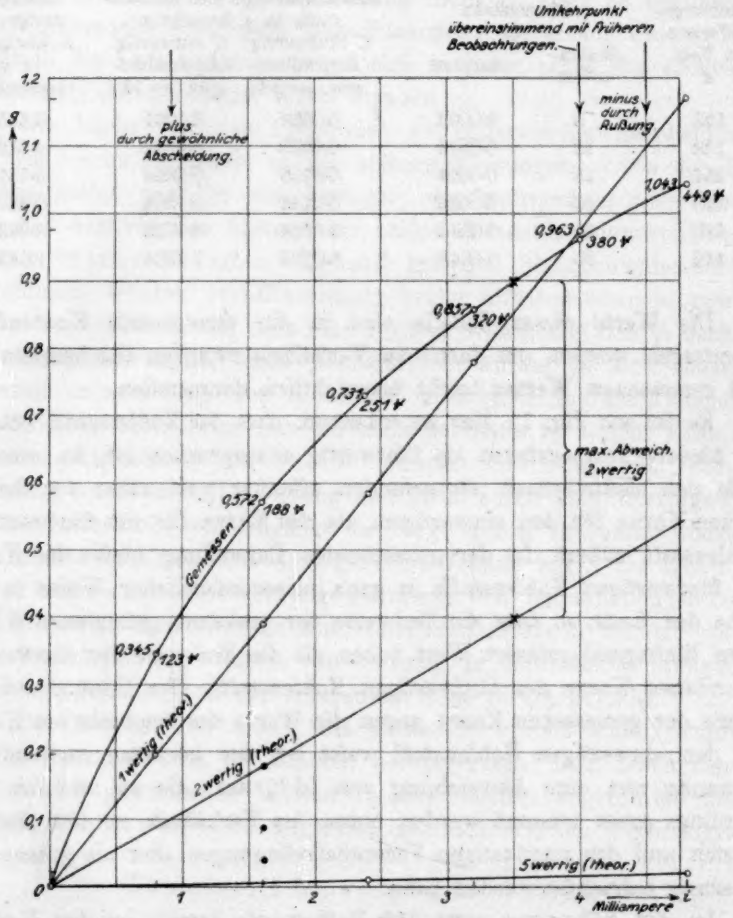


Fig. 11.

körpern vermischt ist, mit steigender Spannung dem theoretischen Werte immer näher kommt, ihn bei etwa 380 Volt in unserem Falle schneidet und dann bei weiterer Erhöhung der Spannungsdifferenzen weit hinter den theoretischen Werten infolge der Abschleuderung der Kohlenstoffpartikel zurückbleibt. Das dürfte mit eine der wesentlichsten Stützen

für die Zuverlässigkeit der gefundenen Kurvenwerte und der aus ihnen gezogenen wichtigen Folgerungen sein.

Der Fall:

zeigt, dass Kohlenstoff in höhern Temperaturen augenscheinlich immer einfacher wird. Bei CaC_2 muss der Kohlenstoff wegen seines labilen Verhaltens als einfacher denn der gewöhnliche, in niedern Temperaturen gebundene Kohlenstoff angesprochen werden. Zumeist wird allerdings den Tatsachen entgegen:

geschrieben. Entsprechend ergeben die obigen Kurven für die hohen Bildungstemperaturen des elektrolytisch aus Flammen abgeschiedenen Kohlenstoffs, dass die maximale Abweichung des auf theoretischem Wege berechneten Werts für den einwertigen Kohlenstoff von dem praktisch gefundenen, direkt gemessenen Werten bei der Spannungsdifferenz 180 Volt etwa 46 % beträgt. Falls der elektrolytisch abgeschiedene Kohlenstoff auch nur zweiwertig wäre, so würde die Abweichung der gefundenen Kurve von der berechneten Kurve bereits maximal rund 125 % betragen, so dass dieser Fall ausser Betracht kommt. Mit jeder höhern Wertigkeit erhöhen sich aber die Abweichungen sehr stark; dabei kommt der durch Messung gefundenen Kurve aus den oben auseinandergesetzten Gründen eine hinreichende Genauigkeit und Glaubwürdigkeit zu.

Die maximalen Abweichungen prozentual untereinander gestellt, ergeben das folgende Bild:

einwertig: 46 %,
zweiwertig: 125 „ ,
dreiwertig: 250 „ ,
vierwertig: 500 „ ,
fünfwertig: 900 „ .

Es ist dabei zu beachten, dass die Werte der maximalen Abweichungen jedesmal bei andern Spannungen liegen; oberhalb von 450 Volt (ausserhalb der Werte in Fig. 11) wächst der prozentuale Fehler der Bestimmung der Kurvenwerte infolge des immer mehr zunehmenden Russens der Flamme dann ausserordentlich schnell, wohingegen die maximale Abweichung aus dem gleichen Grunde eine sich entsprechend immer mehr verlangsamende Zunahme aufweist.

Es ist also als Hauptergebnis dieser Messung festzustellen, dass das Faradaysche Gesetz für die elektrolytische Abscheidung von Kohlenstoff aus Flammengasen erfüllt wird, wenn der Kohlenstoff für seine Abscheidung in hohen Temperaturen als **einwertig** angesprochen wird.

Aus Platzgründen soll eine Beschränkung der mitgeteilten Messungen auf die eine angeführte Messreihe stattfinden um so mehr, als die andern Reihen keine weitern bemerkenswerten Ergebnisse liefern würden. Zum Kohlenstoff sei nur noch bemerkt, dass im Laufe der Untersuchungen Grund zu der Annahme entstanden ist, dass auch die gewöhnliche Russabscheidung in einer Flamme sich auf innere elektrische Vorgänge zurückführen lässt, doch soll dieser spezielle Fall, der mit der elektrolytischen Abscheidung relativ wenig Berührungspunkte hat, in einer gesonderten Arbeit behandelt werden. Der einleitenden Arbeit entsprechend, welche die Entdeckung der elektrolytischen Abscheidung von Kohlenstoff aus Flammen durch die im logischen Zusammenhang zuerst geahnte, dann tatsächlich gefundene Abscheidung von Kupfer und andern Elementen auf elektrischem Wege unterstützte, soll nun noch das Ergebnis der Prüfung des Faradayschen Gesetzes für die Kupferabscheidung aus Flammen mitgeteilt werden.

Bestimmungen am Kupfer.

Bereits in der Voruntersuchung wurde mitgeteilt, dass sich eine Abscheidung von Kupfer an beliebigen Elektroden erhalten lässt, falls die letztern mit einer genügend hohen Spannungsdifferenz in die mit einem Kupfersalz versetzte Flamme hineinragen. Infolge der für die Verflüchtigung des Salzes nötigen heissen Flammen findet sich das Kupfer, mit Ausnahme des Falles der Abscheidung durch Funken, nur stark oxydiert an den Elektroden vor. Beim Funkenübergang kommen stärkere Ströme und damit auch schnellere Abscheidungen zustande, so dass die Zeitkomponente der Einwirkung der Flammen auf das Kupfer sehr klein wird und reine Abscheidungen ermöglicht, die den unter gewöhnlichen Umständen im flüssigen Bade erhaltenen Niederschlägen sehr nahe kommen.

Die Gewichtsmessungen sind sehr schwierig durchzuführen. Als störend kommt in Betracht, dass Elektroden und Abscheidungen immer zusammen gewogen werden müssen; infolgedessen ist die Genauigkeit und Feinheit wesentlich geringer, da bei den heissen Flammen ziemlich grosse kühlfähige Elektroden zu verwenden sind. Durch das zwischen den Messungen nötig werdende mehrfache Erhitzen und Ab-

kühlen der zu wägenden Körper kann überdies leicht eine unkontrollierbare Gewichtsänderung der Elektroden eintreten, welche als solche das Gewicht des elektrolytisch abgeschiedenen Kupfers bedeutend überragt, so dass die gesamte Messung noch weit innerhalb der Fehlergrenze liegen würde. Wie unten gezeigt wird, konnte diese Fehlerquelle künstlich vermieden werden. Um weiterhin Fehlern durch ungleichen Auftrieb der vor und nach den Messungen in der Temperatur etwas verschiedenen Metallelektroden zu entgehen, wurde an die Metallplatte ein Draht von einem in der elektrischen Reihe möglichst weit vom Plattenmaterial entfernten Metall hart angelötet und die Temperatur der Elektroden auf $^1/_{100}{}^0$ im abgeschlossenen Wägeraum der bei der vorhergehenden, zugehörigen Messung vorhandenen Elektrodentemperatur gleich gemacht. Es zeigte sich bei den vorliegenden Gewichtsgrössen und Formatverhältnissen der Elektroden dann mit grosser Sicherheit kein Einfluss des Auftriebes mehr. Die Temperatur wurde in der Kompensationsschaltung von Lindeck[1]) unter nach den Versuchsbedingungen etwas veränderten Grössen gemessen.

Die Ergebnisse konnten auch bei diesen Messungen erst wieder nach langen und zeitraubenden Versuchen genügend zuverlässig gewonnen werden. Um einen Einblick in die verschiedenen Schwierigkeiten zu geben, seien daher kurz einige der Versuchsanordnungen angedeutet.

Es wurden anfangs die bereits früher verwendeten Zinkplatten von 2 mm Dicke und 10 cm Seitenlänge in eine Kupfervitriolbunsenflamme gebracht. Die Färbung der Flamme geschah durch einen konstant angeblasenen Zerstäuber, der seinen Betriebsstoff einem mehrere Liter fassenden Behälter entnahm, dessen Flüssigkeitsinhalt ständig durcheinander gerührt wurde. Den Rührer trieb ein kleiner Motor. Der Zerstäuber selbst war so eingestellt, dass er, nach den vorgenommenen Bestimmungen, in der Zeiteinheit angenähert die gleiche Menge Kupfervitriollösung in die Flamme brachte. Durch Regulierung der Luftzufuhr und sorgfältige Vermeidung des die Flamme störenden Einflusses äusserer Windströmungen gelang es schliesslich, eine fast vollkommen ruhig brennende Flamme und damit gleichzeitig einen konstanten Galvanometerausschlag bei den verschiedensten Spannungen zu erzielen. Das Galvanometer war allerdings verhältnismässig unempfindlich ($16 . 10^{-5}$ Amp./Skt.). Erwähnt sei noch, dass sich das ruhige Brennen nur durch Vermeidung der gewöhnlichen Luftzuführung und durch Verwendung von stark mit Sauerstoff vermischter Pressluft erreichen liess.

[1]) Lindeck, Zeitschr. f. Instrumentenkunde, Oktober 1900.

Die Unregelmässigkeit, die zu dem im folgenden angegebenen Ausschlag kommt, beträgt 5 Skalenteile. Der hierdurch entstandene Fehler beträgt bei dem mittlern Potential von 110 Volt annähernd 1%.

Die eine halbe Stunde lang erhitzten Zinkplatten zeigten eine Gewichtsabnahme nach dem Erhitzen und dem darauf folgenden Erkalten. Nach mehrmaligem Erhitzen wurde die Gewichtsabnahme jedesmal kleiner, beruhte also augenscheinlich auf der Verflüchtigung anhaftender Fremdkörper. Zum Teil wurde bei den Versuchen nachher die etwa auftretende Gewichtsabnahme durch die Oxydbildung der Abscheidungsprodukte in der Flamme kompensiert. Bei Kupferplatten war der Effekt geringer.

Die Gewichte der Zinkplatten waren:

Platte I 185·824 g
Platte II 115·583 g.

Als elektrochemisches Äquivalent wurde den Messungen der Wert:

0·003294 g

zugrunde gelegt.

Nun wird in der Flamme nicht der gesamte Strom über das verdampfende $CuSO_4$ geleitet, sondern ein beträchtlicher Teil fliesst in den übrigen Flammengasen, kommt also für die elektrolytische Wirkung nicht in Betracht.

Für eine Empfindlichkeit des Galvanometers von $^1/_{10000}$ Ampère pro Skalenteil war der Ausschlag a bei 110 Volt Spannungsdifferenz an den Elektroden:

ohne $CuSO_4$ in der Flamme: $a = 140$,
mit $CuSO_4$ in der Flamme: $a = 1000$.

Wirksam in elektrolytischer Hinsicht sind demnach nur:

$$1000 - 140 = 860 \text{ Skalenteile.}$$

Diese Tatsache war bei allen Messungen zu berücksichtigen, und auf ihren Einfluss wird in den folgenden Abschnitten an der zugehörigen Stelle hingewiesen werden.

Trotz aller Bemühungen blieb aber dennoch das Gewicht der erhaltenen Abscheidung weit innerhalb der durch Oxydation und Verdampfung bei den Zink- und Messingplatten hervorgerufenen Fehlergrenzen. Bei den Flammenversuchen lässt sich leider immer nur mit stark begrenzten Strömen von sehr kleinen Werten, höchstens in den Grössenordnungen des Milliampère, arbeiten, da auch der Flammendurchmesser, d. h. die Vergrösserung des vertikalen Flammenquerschnittes, zur Erzielung kleiner Widerstände Beschränkungen unterworfen ist; werden

aber zum Zwecke der Stromerhöhung die Spannungsdifferenzen der Elektroden gesteigert, so geht schliesslich bei verhältnismässig niedern Spannungen der Strom in der für vorliegende Messzwecke unbrauchbaren Form von Funken über. Durch die folgenden Versuchsanordnungen wurden die oben geschilderten Missstände dann endgültig überwunden, und auch eine annehmbare Widerstandsverminderung der Flamme erzielt. Da $^1/_{1000}$ Ampère in 1000 sec erst 0·000329 g Kupfer abscheidet, so ist die Erhöhung der Stromstärke in der Flamme sehr wichtig. Mit dem steigenden Gewicht des in der Zeiteinheit abgeschiedenen Kupfers kommen auch die durch etwaige Verdampfung entstandenen Fehler immer weniger in Betracht.

Um auch diese letztern Fehler nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde folgendermassen verfahren: Durch Ausfräsen von Nuten bekam eine 3 mm dicke Kupferplatte von 5 cm Seitenlänge und quadratischer Form zwei Führungen, in welche ein Platinblättchen geschoben werden konnte. Das Gewicht des Platinblättchens blieb nach mehrmaligem Ausglühen ungeändert, trotzdem für die Zwecke der Temperaturmessungen auf seine Rückseite ein 0·5 mm dicker Konstantandraht hart aufgelötet worden war. Die Verwendung des eingeschobenen Platins hat den Vorteil der Gewichtsveringerung an der zu wägenden Elektrode bei gleicher Kühlfähigkeit.

Die Kupferplatte diente dazu, das Platin möglichst kühl zu halten. Um die nötige Konstanz der Stromstärke für längere Zeit erhalten zu können, wurde wiederum der bereits oben beschriebene Zerstäuber eingeschaltet; es gelang damit, die Schwankungen an einem zur Probe eingeschalteten empfindlichen Galvanometer auf 1—2% des Ausschlagswertes zu reduzieren. Dieser Fehler tritt für die Messung nicht erheblich in Erscheinung.

Es betrug die Grösse der Platinblättchen 50×50 mm; das Gewicht des als Anode verwendeten Platinblättchens war bei 17·3° gemessen 1·25 g (wegen der grossen Fehlerquellen ist eine Gewichtsreduzierung bei den folgenden Werten nicht angebracht!).

Um nur reines Kupfer zur Messung zu bringen, wurde nach jeder Versuchsreihe das zur Wägung gelangende Platinblech in einem Strome reinen Wasserstoffgases drei Minuten lang ausgeglüht. Da aber die erhaltenen Gewichte immer noch nur sehr gering waren, wurde schliesslich statt der rund brennenden Flamme eine flach brennende Flamme gewählt, wodurch die Platinflächen besser ausgenutzt werden konnten. Ferner wurde die Verdampfung des eingebrachten Salzes direkt an der Kathode erzeugt, da bekanntlich das grösste Potentialgefälle bei der

Flammenleitung an der Kathode herrscht. Die Flamme zeigte den geringsten Flammenwiderstand bei verdampfender $CuSO_4$-Lösung in etwa $^1/_5$ der Flammenhöhe, vom Brenner aus gemessen.

Damit war allen Bedingungen zur Erzeugung grösstmöglicher Stromstärken genügt. Die Spannungsmessung wurde jedesmal sorgfältig mit einem Kompensationsapparat vorgenommen, der von mir bereits an anderer Stelle[1]) beschrieben wurde, so dass sich ein näheres Eingehen hier erübrigt. Die Spannungen konnten dadurch mit grösster Genauigkeit selbst in den höchsten Werten bestimmt werden.

Für die Verminderung des Potentialgefälles an der Kathode zeigte es sich von grosser Wichtigkeit, dass die Verdampfung der eingebrachten Kupfersulfatlösung möglichst intensiv vor sich ging. Zu diesem Zweck wurde durch eine Gebläseflamme der Rand einer durch einen Motor in schnelle Rotation versetzten Platinscheibe von 10 cm Durchmesser ständig glühend erhalten. Dieser glühende Rand passierte den relativ kalten Teil der Versuchsflamme dicht über dem Brenner. An der Stelle des Eintrittes wurde die zerstäubte Salzlösung aufgeblasen, wobei durch das Zusammentreffen der fein zerteilten Lösung mit der rotglühenden Metallplatte eine aussergewöhnliche Wirkung erzielt wurde. Die Stromstärke betrug ein Vielfaches von den beim gewöhnlichen Einblasen der zerstäubten Flüssigkeit erreichten Werten.

Es wurde dann eine Messungsreihe immer kurz nacheinander ausgeführt, so dass die Zimmertemperatur des Platinbleches annähernd die gleichen Werte behielt. Kleine Änderungen wurden durch elektrische Regelung der Lufttemperatur im Gehäuse der Wage ausgeglichen. Messung 1 und Messung 2 in den nachfolgenden Tabellen sind am gleichen Tage gemacht worden, nachdem nur zwischendurch eine kurze Betriebsunterbrechung der Anlage stattgefunden hatte; Messung 3 ist nach längerer Pause von mehrern Tagen gemacht worden.

Das Platinblech wurde vor und nach jeder Messung gewogen; die genaue Temperatur wurde dabei mit dem erwähnten Thermoelement, bestehend aus dem angelöteten Konstantandraht und dem Platinblech, nach einer modifizierten Kompensationsmethode, die sich in einer frühern Arbeit[2]) beschrieben findet, bis auf $^1/_{100}{}^0$ genau bestimmt.

Da sich gezeigt hatte, dass nur Akkumulatorenstrom zur Erzeugung hoher Spannungen für die Messzwecke in Frage kam, wurden 950 Gläschen von 3 cm Höhe und 2 cm Durchmesser untereinander in Serie durch 50 mm lange Bleidrähte von 3 mm Dicke verbunden.

[1]) Elektrotechn. Zeitschr. **34**, 1175; (1913).
[2]) Archiv f. Elektrotechn. **1**, 309; (1912).

Die einzelnen Gläschen wurden mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, so dass die ganze Anordnung nunmehr eine Batterie von 950 Akkumulatoren darstellte. Die Ladung erfolgte durch eine Netzleitung von 220 Volt bei gleichzeitig 100 Zellen. Diese Batterie konnte etwa 60 Minuten lang einen Strom von 20 Milliampère liefern. Ursprünglich war beabsichtigt worden, bis zu 2000 Volt zu gehen, doch musste davon abgesehen werden. Eine derartige Batterie lässt sich aber für viele Messzwecke jederzeit schnell zusammenstellen und wird daher oft gute Dienste leisten können. Auch ist die Aufladung sehr schnell beendet.

Bei den Beobachtungen wurden je drei Messungen nacheinander mit eingebrachten Lösungen von verschiedener Konzentration durchgeführt, um den Einfluss der Konzentration feststellen zu können. Von den vier angestellten Messreihen soll die zweite mitgeteilt werden; die erste Messreihe zeigte noch Schwankungen der Ergebnisse, da die Übung im Beachten der vielen, schnell aufeinander folgenden nötigen Handgriffe nicht genügend gross war. Die letzten beiden Messreihen stimmten in ihren Ergebnissen mit der zweiten Messreihe überein. Die Werte aller Messreihen sind für die Bewertung des Resultats in Betracht gezogen worden.

1. Messung.

6 g $CuSO_4$ auf 100 g H_2O ($^6/_{100}$).
Gewicht des Platinblechs vor den Messungen: 1·257 g.
Temperatur des Platinblechs bei der Wägung: 17·63°.
Dauer des Stromdurchgangs: 1200 Sek.

Spannung in Volt	Ampère			Gewicht des abgeschied. Kupfers in g		
	α_1 (ohne $CuSO_4$)	α_2 (mit $CuSO_4$)	$\alpha_2 - \alpha_1$ (wirksames i)	Gemessen	Mittelwert	aus $\alpha_2 - \alpha_1$ berechnet
200	0·00001	0·00080	0·00079	0·0035	0·0033	0·0031
400	0·00003	0·00159	0·00156	0·0064	0·0068	0·0061
600	0·00003	0·00248	0·00245	0·0110	0·0106	0·0096
800	0·00005	0·00321	0·00316	0·0139	0·0136	0·0124
1000	0·00005	0·00400	0·00395	0·0184	0·0168	0·0155
1200	0·00006	0·00480	0·00474	0·0193	0·0200	0·0186
1400	0·00006	0·00565	0·00559	0·0214	0·0238	0·0220
1600	0·00008	0·00650	0·00642	0·0261	0·0267	0·0252
1800	0·00009	0·00752	0·00748	0·0324	0·0309	0·0293

Unter der Rubrik Mittelwert sind die aus den vier Messreihen sich ergebenden Mittelwerte zum Vergleich angeführt.

Nach dieser ersten Messung wurde noch am gleichen Tage die

zweite Messung mit den gleichen Versuchsanordnungen unternommen, nachdem zuvor nur eine Betriebsunterbrechung kürzere Zeit hindurch stattgefunden hatte. Die dritte Messung wurde nach einigen Tagen mit zum Teil neuen Versuchsmitteln angestellt.

2. Messung.

12 g $CuSO_4$ auf 100 g H_2O ($^{12}/_{100}$).
Gewicht des Platinblechs vor den Messungen: 1·257 g.
Temperatur des Platinblechs bei der Wägung: 17·85°.
Dauer des Stromdurchgangs: 1200 Sek.

Spannung in Volt	Ampère			Gewicht des abgeschied. Kupfers in g		
	α_1 (ohne $CuSO_4$)	α_2 (mit $CuSO_4$)	$\alpha_2 - \alpha_1$ (wirksames i)	Gemessen	Mittelwert	aus $\alpha_2 - \alpha_1$ berechnet
200	0·00001	0·00081	0·00080	0·0023	0·0033	0·0031
400	0·00001	0·00159	0·00158	0·0059	0·0068	0·0062
600	0·00001	0·00243	0·00242	0·0099	0·0106	0·0095
800	0·00002	0·00318	0·00316	0·0148	0·0136	0·0124
1000	0·00004	0·00405	0·00401	0·0184	0·0172	0·0161
1200	0·00004	0·00483	0·00479	0·0192	0·0200	0·0189
1400	0·00005	0·00576	0·00571	0·0252	0·0238	0·0224
1600	0·00007	0·00682	0·00675	0·0273	0·0280	0·0266
1800	0·00008	0·00805	0·00797	0·0354	0·0327	0·0314

3. Messung.

18 g $CuSO_4$ auf 100 g H_2O ($^{18}/_{100}$).
Gewicht des Platinblechs vor den Messungen: 1·255 g.
Temperatur des Platinblechs bei der Wägung: 19·32°.
Dauer des Stromdurchgangs: 1200 Sek.

Spannung in Volt	Ampère			Gewicht des abgeschied. Kupfers in g		
	α_1 (ohne $CuSO_4$)	α_2 (mit $CuSO_4$)	$\alpha_2 - \alpha_1$ (wirksames i)	Gemessen	Mittelwert	aus $\alpha_2 - \alpha_1$ berechnet
200	0·00001	0·00083	0·00082	0·0044	0·0033	0·0032
400	0·00002	0·00174	0·00172	0·0057	0·0074	0·0067
600	0·00003	0·00256	0·00253	0·0139	0·0110	0·0100
800	0·00003	0·00344	0·00341	0·0176	0·0145	0·0134
1000	0·00004	0·00427	0·00423	0·0189	0·0178	0·0167
1200	0·00006	0·00522	0·00516	0·0221	0·0216	0·0203
1400	0·00006	0·00630	0·00624	0·0237	0·0259	0·0246
1600	0·00008	0·00746	0·00738	0·0275	0·0307	0·0291
1800	0·00007	0·00883	0·00876	0·0403	0·0364	0·0345

Wie zu erwarten war, ist die Abhängigkeit der Stromstärke von der Konzentration der eingeführten Kupfersulfatlösung nicht bedeutend; immerhin ist sie, wie Fig. 12 zeigt, noch deutlich zu erkennen.

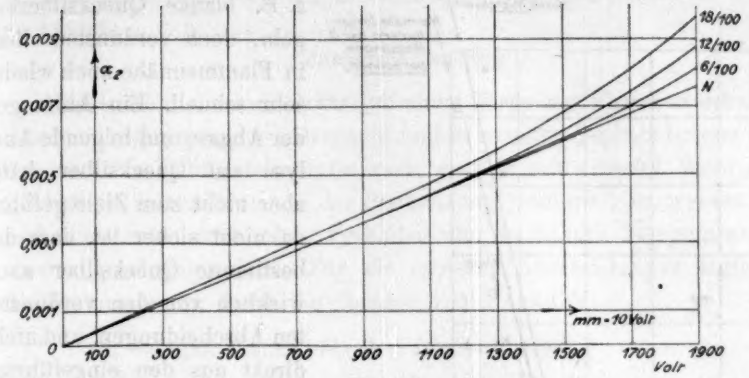


Fig. 12.

Die Ergebnisse sämtlicher Messungen am Kupfer sind nun in der Fig. 13 graphisch dargestellt worden. Es sind dort die einzelnen Werte der Messungen an den betreffenden Stellen durch zugehörige Zeichen angegeben.

Die ausgezogene, links befindliche Kurve zeigt den aus den Beobachtungen gefundenen Mittelwert; die ausgezogene, rechts befindliche Kurve zeigt den aus den Rechnungen sich ergebenden Mittelwert. —

Aus den mitgeteilten Angaben ist ersichtlich, dass die grösste Abweichung des gemessenen Einzelwerts vom berechneten Einzelwert 14·4 % beträgt, was als genügend in Anbetracht der schwierigen Umstände und der durch das mehrfache Glühen bedingten Fehlerquellen anzusehen ist.

Die grösste Abweichung des gemessenen Einzelwerts vom Mittelwert der angestellten Messungen beträgt dabei 9·7 %.

Es kann somit das Gesamtergebnis der Arbeit dahin zusammengefasst werden, dass auch für die elektrolytische Abscheidung aus Flammen das Faradaysche Gesetz als bewiesen anzusehen ist.

In Anbetracht der unter so verschiedenen Bedingungen mannigfach untersuchten Elemente Kohlenstoff und Kupfer konnte davon abgesehen werden, die messenden Versuche wie in der einleitenden Arbeit auch auf Quecksilber, Kalium und Natrium auszudehnen. Diese Versuche wären auch wegen der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Körper fast undurchführbar. Zudem sind diese Körper zumeist nur beim Funkendurchgang zu erhalten; wird die Elektrode rechtzeitig entfernt, so bemerkt man wohl noch unter dem Mikroskop

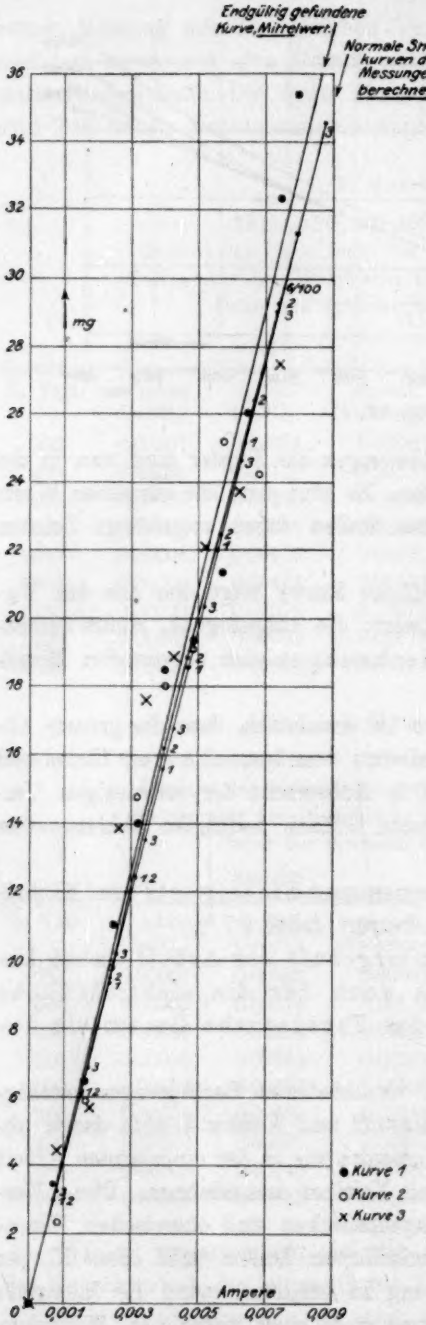


Fig. 13.

z. B. blanke Quecksilberkugeln, doch verdunsten diese in Flammennähe auch wieder sehr schnell. Ein Auffangen der Abgase und folgende Analyse auf Quecksilber hätte aber nicht zum Ziele geführt, da nicht sicher ist, dass das bestimmte Quecksilber auch wirklich von den verdunsteten Abscheidungen, und nicht direkt aus den eingeführten Salzen herrührt.

Rückblickend wäre zu sagen, dass der einleitende erste Teil dieser Arbeit eine Beobachtung mitteilte, die nach der Hoffnung und Zuversicht des Verfassers geeignet ist, in mancher Hinsicht wichtige Aufschlüsse zu geben und neue Ergebnisse zu zeitigen. Der zweite, vorliegende Teil bringt auch den experimentellen Nachweis einer Annahme, die bereits theoretisch für den Fall der Möglichkeit elektrolytischer Vorgänge in Flammen gemacht worden war.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, zum Schlusse noch Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. W. Wedding dafür zu danken, dass er mir die Möglichkeit gab, im Elektrotechnischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu

Berlin meine Versuche mit hochgespannten Maschinenströmen machen zu können.

Zusammenfassung.

Es werden die auf elektrolytischem Wege aus Flammen erhaltenen Abscheidungen genauer untersucht und messenden Beobachtungen unterworfen. Für Kohlenstoff ergibt sich, dass er mit grösster Wahrscheinlichkeit im feinen Zustande der Schmelzung[1]) unterworfen werden kann, und dass sein chemisches Verhalten ihn in höhern Temperaturen als einwertig erkennen lässt. Für die erzielten Abscheidungen ergibt sich die Unterordnung unter die Gesetze von Faraday.

[1]) Vgl. Zeitschr. f. techn. Physik **1** [3], 4—8 (1913).

Berlin, Physikalisches Laboratorium Thieme,
den 25. Mai 1913.

Physikalisch-chemische Studien am Kadmium. III.

Von

Ernst Cohen und W. D. Helderman.

(Eingegangen am 8. 2. 15.)

Die Umwandlungswärme $Cd(\alpha) \rightleftarrows Cd(\gamma)$.

Einleitung.

Wie wir in unserer sechsten Mitteilung über die Thermodynamik der Normalelemente[1]) ausführten, ist bei der Berechnung der chemischen Energie der Westonschen Kette der Tatsache Rechnung zu tragen, dass Kadmium in mehrern allotropen Modifikationen aufzutreten vermag. Während wir später die hiermit zusammenhängenden Probleme ausführlich zu behandeln gedenken, sei hier nur darauf hingewiesen, dass es mit Hinsicht auf jene von Bedeutung ist, die Umwandlungswärme:

$$Cd(\alpha) \rightleftarrows Cd(\gamma)$$

kennen zu lernen.

Die nachstehend beschriebene Untersuchung befasst sich mit der Feststellung dieser Wärmetönung.

Die Untersuchung.

1. Bisher liegt nur ein Fall vor, in dem die Umwandlungswärme eines reinen Metalls quantitativ ermittelt wurde. Brönsted[2]) stellte vor einigen Monaten auf direktem, kalorimetrischem Wege fest, dass die Umwandlung:

graues Zinn → weisses Zinn

bei 0° 532 g-Kalorien pro g-Atom Zinn absorbiert.

2. Die kalorimetrische Methode lässt sich im Falle des Kadmiums (vorläufig) noch nicht verwenden. Wir haben deshalb ein Umwandlungselement sechster Art benutzt, wie es bereits vor längerer Zeit von Ernst Cohen[3]) beschrieben wurde. Ein solches Element ist nach folgendem Schema zusammengesetzt:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 257 (1915).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 479 (1914).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 623 (1899).

Metall M in der bei T^0 stabilen Modifikation als positive Elektrode	Ungesättigte Lösung eines Salzes von M in beliebiger Konzentration	Metall M in der bei T^0 metastabilen Modifikation als negative Elektrode

3. Bisher liess sich eine derartige Kette zu quantitativen Messungen nicht verwenden, da man ein elektrisch scharf definiertes Metall, welches einen Umwandlungspunkt aufweist, nicht kannte. Aus den nachstehend beschriebenen Messungen wird sich zeigen, dass die Umwandlung: $Cd(\alpha) \rightleftarrows Cd(\gamma)$ sich vorzüglich zu derartigen Messungen eignet.

Im Zusammenhang mit andern Untersuchungen, die wir mit dem α-, bzw. γ-Kadmium noch auszuführen beabsichtigen, haben wir die beiden Formen nicht in einer Kette zusammengebracht, sondern als negative Elektroden in Hulettschen Ketten verwendet, die jede für sich studiert wurden.

Das Schema unserer Ketten war demnach folgendes:

Cd-α	Bei T^0 ungesättigte Lösung von $CdSO_4$ in beliebiger Konzentration	Kadmium-amalgam 8 Gew.-%	(α-Kette)
und:			
Cd-γ	Bei T^0 ungesättigte Lösung von $CdSO_4$ in beliebiger Konzentration	Kadmium-amalgam 8 Gew.-%	(γ-Kette)

4. Wendet man auf jede dieser Ketten die Gibbs-von Helmholtzsche Gleichung:

$$E_e = \frac{E_c}{n\varepsilon} + T\frac{dE_e}{dT}$$

an, so ergibt sich:

$$(E_e)_\alpha = \frac{(E_c)_\alpha}{n\varepsilon} + T\left(\frac{dE_e}{dT}\right)_\alpha \qquad (\alpha\text{-Kette})$$

und:

$$(E_e)_\gamma = \frac{(E_c)_\gamma}{n\varepsilon} + T\left(\frac{dE_e}{dT}\right)_\gamma \qquad (\gamma\text{-Kette})$$

Hierin ist $(E_e)_\alpha$ die E.K. der α-Kette bei T^0; $(E_c)_\alpha$ die Wärmetönung, welche eintritt, falls bei T^0 ein Grammatom α-Kadmium einer unbegrenzten Menge des 8 Gew.-%igen Amalgams zugesetzt wird. Die Bedeutung von $(E_e)_\gamma$ und $(E_c)_\gamma$ ist ganz analog.

5. Aus unsern beiden Gleichungen ergibt sich:

$$(E_c)_\gamma - (E_c)_\alpha = n\varepsilon\left[(E_e)_\gamma - (E_e)_\alpha - T\left\{\left(\frac{dE_e}{dT}\right)_\gamma - \left(\frac{dE_e}{dT}\right)_\alpha\right\}\right]. \qquad (1)$$

Das links vom Gleichheitszeichen stehende Glied ist nun nichts anderes

als die Umwandlungswärme eines Grammatoms γ-Kadmium in α-Kadmium bei T^0, d. h. die Wärmetönung, die wir zu ermitteln wünschten.

Man hat somit nur die E. K., sowie den Temperaturkoeffizienten derselben einer γ-, bzw. α-Kette bei T^0 zu bestimmen, um den gesuchten Wert zu finden.

6. Wie wir früher[1]) nachgewiesen haben, sind die von Hulett eingehend studierten Ketten unsere γ-Elemente. Aus seinen Beobachtungen zwischen 0 und 40° ergibt sich:

$$(E_e)_\gamma^{t^0} = 0{\cdot}05047 - 0{\cdot}0002437\,(t - 25)\ \text{Volt.} \qquad (2)$$

7. Bei der Herstellung unserer α-Ketten benutzten wir γ-Elemente, in denen das γ-Kadmium zunächst in α-Kadmium umgewandelt wurde.

Die Art und Weise, in der sich die γ-Ketten formieren lassen, haben wir früher[2]) eingehend beschrieben. Auch wurde damals das Messverfahren (bis 0·02 Millivolt genau) erörtert. Hier sei noch bemerkt, dass wir als Normalelemente zwei Westonsche Ketten und zwei Clarksche Elemente benutzten, die in einem Thermostaten stets auf 25·0° gehalten wurden. Als E. K. des Westonschen Elements wurde der Wert 1·0181 Volt bei 25·0° angenommen. Das Verhältnis:

$$\left(\frac{\text{E. K. Clark}}{\text{E. K. Weston}}\right)_{25{\cdot}0^\circ}$$

ergab sich zu:

1·3948 am 31. Oktober 1914,
1·3947 „ 17. Dezember 1914,
1·3947 „ 19. Januar 1915.

Es wurden zunächst elf γ-Ketten hergestellt; ihre E. K. war 0·0504 Volt bei 25·0°. Nachdem dieselben während 24 Tagen und Nächten bei 25° gestanden hatten, hatte das γ-Kadmium sich in die β-Form umgewandelt. Dies ergab sich aus der Tatsache, dass die E. K. der Ketten auf 0·048 Volt bei 25·0° gefallen war. Zwecks Überführung des β-Kadmiums in die α-Modifikation erwärmten wir die Ketten während 14 Tagen und Nächten in einem Ölthermostaten auf 47·5°. Nachdem sowohl das Kadmiumamalgam[3]) als auch der Elektrolyt durch frisches Material ersetzt war, wurde die E. K. der Ketten aufs neue bei 25·0° bestimmt. Dabei stellte sich heraus, dass die Umwandlung des β-Kadmiums in α-Kadmium in vier Ketten tatsächlich stattgefunden

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 493 (1915).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 493 (1915).

[3]) Dieses war während einiger Tage im Thermostaten auf 25·0° vorgewärmt worden.

hatte: ihre E. K. war 0·0474 Volt bei 25·0° geworden. (Vgl. unsere zweite Mitteilung über das Kadmium § 21).

8. Diese α-Ketten wurden nunmehr systematisch bei 25, 20, bzw. 15° untersucht, um ihren Temperaturkoeffizienten zu ermitteln. Unsere Tabelle enthält die Versuchsergebnisse, die zu der Temperaturformel:

$$(E_e)_\alpha^{t^\circ} = 0{\cdot}04742 - 0{\cdot}000200\,(t - 25)\ \text{Volt} \qquad (3)$$

führen.

Tabelle.

E. K. der α-Ketten in Volt.

Datum	Temp.	Kette H_3	Kette H_4	Kette H_5	Kette H_6	Mittel
Jan. 14	25·0°	0·04751	0·04740	0·04763	0·04758	0·04742
„ 15 Vorm.	25·0	0·04725	0·04797	0·04710	0·04714	
„ 15 Nachm.	25·0	0·04721	0·04790	0·04710	0·04710	
„ 16	25·0	0·04728	0·04794	0·04731	0·04731	
Jan. 18	20·0°	0·04848	0·04837	—	—	0·04841
„ 19 Vorm.	20·0	0·04843	0·04833	—	—	
„ 19 Nachm.	20·0	0·04849	0·04841	—	—	
„ 19 Abends	20·0	0·04832	0·04836	—	—	
„ 20	20·0	0·04840	—	—	—	
„ 21	20·0	0·04843	—	0·04850	0·04860	
„ 22	20·0	0·04833	—	0·04833	0·04843	
Jan. 23 Vorm.	15·0°	0·04908	—	0·04944	0·04947	0·04943
„ 23 Nachm.	15·0	0·04925	—	0·04966	0·04968	
„ 24	15·0	0·04959	—	0·04948	0·04956	
„ 25	15·0	0·04924	—	0·04928	0·04937	
Jan. 25	25·0°	0·04752	—	0·04759	0·04761	

9. Die Reproduzierbarkeit der α-Ketten ist nicht weniger befriedigend als die der γ-Elemente. Berechnet man mittels der Gleichung (3) die E. K. der α-Kette bei 0°, so ergibt sich:

$$(E_e)_\alpha^{0^\circ} = 0{\cdot}05245\ \text{Volt},$$

während wir früher (2. Mitteilung, § 24) den Wert 0·05225 Volt (Messung an einem einzigen Exemplar!) fanden. Diese Kette war zu einer andern Zeit mit andern Materialien hergestellt worden.

10. Zur Berechnung der Umwandlungswärme des γ-Kadmiums in die α-Form bei 18° haben wir nunmehr die gefundenen numerischen Werte in die Gleichung (1) einzusetzen.

Aus (2) ergibt sich:

$$(E_e)_\gamma^{18^\circ} = 0{\cdot}05217\ \text{Volt},$$

$$\left(\frac{dE_e}{dT}\right)_\gamma^{18^\circ} = -0{\cdot}0002437\ \text{Volt/Grad}.$$

Aus (3): $$(E_e)_\alpha^{18^0} = 0{\cdot}04885 \text{ Volt},$$

$$\left(\frac{dE_e}{dT}\right)_\alpha^{18^0} = -0{\cdot}000200 \text{ Volt/Grad}.$$

Somit:

$$(E_e)_\gamma^{18^0} - (E_e)_\alpha^{18^0} = [0{\cdot}05217 - 0{\cdot}04885 - 291(-0{\cdot}0002437 + 0{\cdot}000200)]\,46105 \text{ g-Kalorien} = \mathbf{739} \text{ g-Kalorien}.$$

Die Umwandlung eines Grammatoms α-Kadmium in die γ-Modifikation ist somit bei 18° von einer Absorption von 739 g-Kalorien begleitet.

11. Zum Schluss sei bemerkt, dass die Temperatur bei der

$$(E_e)_\alpha = (E_e)_\gamma$$

wird, die metastabile Umwandlungstemperatur des Vorgangs:

$$\alpha\text{-Kadmium} \rightleftarrows \gamma\text{-Kadmium}$$

ergibt. Setzen wir (2) = (3), so finden wir:

$$0{\cdot}00305 = 0{\cdot}0000437\,(t - 25),$$

$$t = 94{\cdot}8^0.$$

Zusammenfassung.

Es wurde auf elektrochemischem Wege die Umwandlungswärme bei 18° des Vorgangs:

$$\alpha\text{-Kadmium} \rightleftarrows \gamma\text{-Kadmium}$$

ermittelt. Gefunden wurde, dass der Übergang des α-Kadmiums in die γ-Modifikation bei 18° von einer Wärmeabsorption von 739 g-Kalorien pro g-Atom Kadmium begleitet wird.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium,
im Januar 1915.

Physikalisch-chemische Studien am Blei. II[1]).

Von

Ernst Cohen und W. D. Helderman.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 12. 14.)

Einleitung.

1. Andeutungen über die Existenz allotroper Formen des Bleies findet man nicht nur in der ältern rein chemischen Literatur. Bereits vor dreizehn Jahren hat Ernst Cohen gelegentlich seiner physikalisch-chemischen Studien am Zinn[2]) darauf hingewiesen, dass sich in den Symposiaka (VI. 8) von Plutarch (50—120 n. Chr. Geb.) ein Passus findet[3]), der darauf hindeutet, dass auch Blei manchmal bei niederer Temperatur zerfällt.

Jener Passus lautet wie folgt: „Nein, nicht der Mangel an Nahrung ist es, welcher durch die Kälte verursacht wird, aber in dem Körper findet das gleiche statt, wie in strengen Wintern wohl bei Metallen. Man sieht dort, dass Abkühlung nicht nur zum Erstarren führt, sondern auch zur Schmelzung, denn in strengen Wintern schmelzen bisweilen *ἀκόναι μολίβδου* (Stücke Blei), und somit hat man auf etwas Ähnliches zu schließen beim Vorgang, der in den Eingeweiden vor sich geht ...“

Aber auch Theophrast (390—286 v. Chr. Geburt) spricht von derartigen Erscheinungen, und zwar in seinem Buche *περὶ πυρός*[3]), wo er sagt: *„κασσίτερον γάρ φασι καὶ μόλιβδον ἤδη τακῆναι ἐν τῷ Πόντῳ πάγου καὶ χειμῶνος ὄντος νεανικοῦ, χαλκὸν δὲ ῥαγῆναι“* („Man sagt, dass Zinn und Blei in dem Pontos manchmal schmolzen, wenn es während eines strengen Winters sehr kalt war, und dass Kupfer zersprang.“)

2. Sainte-Claire Deville[4]) fand, dass die Dichte des Bleies eine

---

[1]) Erste Mitteilung. Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 202 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 513 (1901).

[3]) Plutarchi Chaeronensis varia scripta quae moralia vulgo vocantur. Lipsiae, ex officina Car. Tauchnitii 1820. Tomus IV, 339.

[4]) Compt. rend. **40**, 769 (1855).

Funktion seiner thermischen Vorgeschichte ist. Er gibt folgende Zahlenwerte, bezogen auf die Dichte des Wassers bei 4° (Temperatur?):

Bei schneller Abkühlung geschmolzenen Bleies 11·363
„ langsamer „ „ „ 11·254

In einem zweiten Versuch:

Elektrolytisches Blei 11·542
Nach dem Schmelzen und schneller Abkühlung 11·225

Betreffs der Zahl 11·542 bemerkt er:

„Mais telle est la rapidité avec laquelle se carbonate à l'air ce plomb extrêmement divisé, qu'il a fallu le transformer en sulfate pour en déduire ensuite le poids de la matière employée. Cette complication introduit-elle quelque incertitude sur le premier nombre, ou ne doit-on pas plutôt l'admettre comme représentant la densité de ce plomb parfaitement cristallisé?"

Sowohl diese Werte, wie die vielen andern, die man in der Literatur für die Dichte des Bleies findet, können nur unter Vorbehalt akzeptiert werden, da meistens die nötigen Daten zur Beurteilung der Reinheit der untersuchten Präparate, sowie Angaben über die bei den spezifischen Gewichtsbestimmungen genommenen Kautelen gänzlich fehlen.

4. Für ein reines, durch Destillation gewonnenes Präparat geben Kahlbaum, Roth und Siedler[1]) für $d\,\frac{20^0}{4^0}$ den Wert 11·341.

5. Auch die Werte für die spezifische Wärme des Bleies gehen weit auseinander, wie ein Blick auf die diesbezügliche Tabelle in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie[2]) sofort ergibt. Ferner sei hier darauf hingewiesen, dass Le Verrier[3]) fand, dass die spezifische Wärme des Bleies eine Funktion seiner thermischen Vorgeschichte ist.

6. Das hier Mitgeteilte, sowie die Angaben von Stolba[4]) und von Otto Lehmann[5]), machten es erwünscht, der Frage eine neue Untersuchung zu widmen.

Die Untersuchung.

7. Bereits vor Jahresfrist haben wir eine solche unternommen; als die Resultate negativ ausfielen, haben wir uns zunächst andern Me-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 177 (1902).

[2]) **3**, 2. Abt. S. 633. (Leipzig, 1909).

[3]) Compt. rend. **114**, 907 (1892). Vergl. Ernst Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 489 (1915).

[4]) Journ. f. prakt. Chemie **94**, 113 (1865); **96**, 178 (1865).

[5]) Zeitschr. f. Kristallographie und Mineralogie **17**, 274 (1890). Vergl. Ernst Cohen und Katsuji Inouyi, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 202 (1910). Auf diese Abhandlung werden wir später noch zurückkommen.

tallen zugewandt, und zwar mit positivem Ergebnis. Da nunmehr eine neue Untersuchung über das Blei, wie sich unten zeigen wird, positive Resultate geliefert hat, sei hier auch einiges über unsere ältern Versuche mitgeteilt, da dieselben im Lichte der Ergebnisse der neuen Messungen eine Bestätigung bilden der Resultate, die wir bei andern Metallen erhielten.

8. Unsere Messungen sind mit einem sehr reinen Material (Blei-„Kahlbaum") ausgeführt worden, das 0·001% *Cu*, sowie 0·0006% *Fe* enthielt[1]).

Längere Drehspäne, auf der Drehbank erhalten, wurden zerschnitten, mit verdünnter Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

9. Die pyknometrische Untersuchung ergab:

$$d\,\frac{25^0}{4^0}\quad \text{a) } 11{\cdot}328_6,$$
$$\text{b) } 11{\cdot}330_2.$$

Sodann wurde das Metall während 2×24 Stunden in einer wässerigen $PbCl_2$-Lösung auf 100° gehalten. Nach dem Waschen und Trocknen fanden wir:

$$d\,\frac{25^0}{4^0}\quad \text{c) } 11{\cdot}329_2,$$
$$\text{d) } 11{\cdot}328_2.$$

Ein anderer Teil des Materials von Kahlbaum wurde geschmolzen und sodann in einem Gemisch von Alkohol und festem Kohlendioxyd abgeschreckt. Die Dichtebestimmungen ergaben (nach dem Waschen und Trocknen):

$$d\,\frac{25^0}{4^0}\quad \text{e) } 11{\cdot}330_2,$$
$$\text{f) } 11{\cdot}333_2.$$

10. Da unsere Bestimmungen mit einer Genauigkeit von 3—4 Einheiten der dritten Dezimale ausgeführt wurden, ergibt sich aus diesen Zahlen, dass irgend eine Umwandlung nicht nachgewiesen werden konnte.

11. Dass wir das Blei jetzt nochmals einer eingehenden Untersuchung unterwarfen, fand seinen direkten Grund in der Tatsache, dass wir vor einigen Monaten einen Brief von Herrn cand. chem. Hans Heller, Chemisches Universitätslaboratorium in Leipzig (dem wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank dafür abstatten möchten), erhielten, in dem er folgendes ausführt:

„Gelegentlich eines Vorlesungsversuchs, der einen sogenannten „Bleibaum" zur Darstellung bringen sollte, bereitete ich eine Lösung von 400 g. Bleiacetat in

[1]) Mylius, Zeitschr. f. anorg. Chemie 74, 407 (1912).

1000 ccm Wasser unter Zusatz von 100 ccm Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·16), die als Elektrolyt bei der Bleiabscheidung diente. Als Elektroden dienten bei dem Versuch Stücke aus reinem Blei. Diese Bleistücke blieben nach der Elektrolyse etwa 3 Wochen in der Lösung stehen. Als ich sie alsdann herausnehmen wollte, bemerkte ich, dass sie ihre weiche, dehnbare Beschaffenheit völlig verloren hatten und eine spröde, bröckelnde Masse geworden waren. Der Gedanke, es mit einer stabilen Modifikation zu tun zu haben, erschien mir um so wahrscheinlicher, als das spröde Blei ganz dem grauen Zinn gleicht, beide Metalle zu der gleichen Gruppe des periodischen Systems gehören und Metastabilität unserer Metalle nach Ihren Forschungen nichts Befremdliches mehr ist.

Kurze Zeit darauf brachte mir ein Kollege ein Bleikabel, das an verschiedenen Stellen eine weisse, pulverige Beschaffenheit zeigte von ganz ähnlicher Art, wie ich sie an den vorhergenannten Bleistücken beschrieb. Wir machten darauf den Versuch, reine Bleistücke unter konzentrierte Salpetersäure zu bringen und mit ein wenig unseres spröden Bleies zu impfen. Der Erfolg blieb nicht aus: nach wenigen Tagen hatten sich beträchtliche Teile der Bleistücke zu der bröckligen Modifikation verwandelt".

Herr Heller war so freundlich, uns zur Fortsetzung dieser Versuche aufzufordern. Wir haben seine Experimente mit unserem reinen Material wiederholt und können dieselben nach jeder Richtung bestätigen.

12. Das Blei wurde geschmolzen, in Wasser abgeschreckt, und zu kleinen Blöcken gegossen (3·5 × 2 × 0·5 cm), die in flachen Glasschälchen in die von Heller angegebene Bleisalzlösung gelegt wurden. Die Temperatur während des Versuches war 15—20°.

Was die Zusammensetzung dieser Lösung betrifft, so sei darauf hingewiesen, dass man durch den Zusatz der Salpetersäure bewirkt, dass die Metalloberfläche stets blank bleibt; infolgedessen bleibt der Elektrolyt stets mit dem Metall in Berührung und kann die Impfwirkung fortwährend stattfinden.

Die Fig. 1, 2 und 3, die die betreffenden Präparate in ihrer natürlichen Grösse darstellen, geben ein klares Bild von dem Verlauf der Erscheinung. Fig. 1 stellt den ursprünglichen Block dar; Fig. 2 gibt den Zustand nach einigen Tagen an: es haben sich deutliche Risse gebildet, die darauf hinwiesen, dass das Material sich stellenweise zusammengezogen hat, was auf eine Zunahme der Dichte (die sich tatsächlich konstatieren liess) hindeutete. Fig. 3 zeigt den Tatbestand nach drei Wochen: Das Metall ist völlig zu einem groben Pulver zerfallen.

Bei Wiederholung des Versuches mit 15—20 solcher Blöcke wurde stets das nämliche Resultat erhalten.

13. Dass es sich hier nicht um einen chemischen Angriff des Metalles handelt, ergibt sich aus den weiter unten zu beschreibenden Versuchen. Das Ergebnis des folgenden Versuches deutet bereits nach

dieser Richtung hin: ein Bleiblock von etwa 40 g wurde in ein Gasmessrohr gebracht, das übrigens ganz mit der Bleisalzlösung gefüllt war. Das Rohr stand in einer Glasschale, die die nämliche Flüssigkeit enthielt. Nach drei Wochen hatte sich (bei Zimmertemperatur) auch nicht eine Spur Gas entwickelt. Auch beim Erwärmen findet eine Gasentwicklung nicht statt.

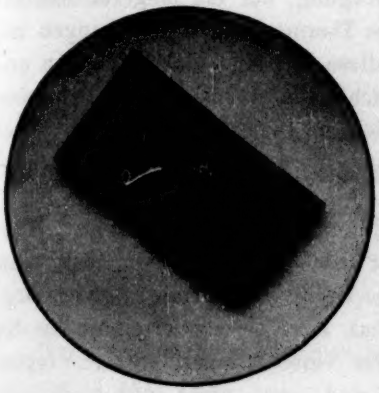


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

14. Die beschriebenen Erscheinungen wurden nunmehr systematisch auf pyknometrischem und dilatometrischem Wege untersucht.

A. Pyknometrische Untersuchung.

15. Wir benutzten das von Johnston und Adams[1]) beschriebene Pyknometer (Fig. 4). Dabei wurden nicht allein diejenigen Kautelen ge-

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 563 (1912).

troffen, die diese Autoren aufzählen, sondern es wurde auch dafür gesorgt, dass beim Wägen des leeren und des mit Blei gefüllten Pyknometers der Apparat einen Augenblick in das Wasser des Thermostaten eingetaucht und sodann mit einem trocknen Tuch abgewischt wurde. In dieser Weise erreicht man, dass das Glas des Apparates stets in der nämlichen Weise angefeuchtet war, wie bei der nachherigen Wägung, der ein längerer Aufenthalt im Wasser des Thermostaten vorangegangen ist.

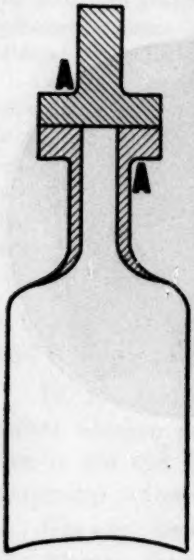


Fig. 4.

Nimmt man diese Fürsorge nicht, so treten unerwünschte Abweichungen auf. Sämtliche Dichtebestimmungen wurden in Doppelversuchen mit zwei Pyknometern (*C* und *D*, Inhalt etwa 25 ccm) ausgeführt.

16. Unsere Untersuchungen am Wismut, Kadmium und Kupfer usw. hatten ergeben, dass man die pyknometrische Untersuchung mit grösster Sorgfalt auszuführen hat. Die Volumänderungen, die die Umwandlungen der verschiedenen Formen ineinander begleiten, sind zwar nicht unbeträchtlich, können aber teilweise kompensiert werden durch das gleichzeitige Auftreten mehrerer Formen. Die bleibenden Volumänderungen können dann recht gering werden, und lassen sich nur mittels sehr exakter Dichtebestimmungen nachweisen. Es dürfte denn auch wohl dem Auftreten dieser Kompensationen zuzuschreiben sein, dass die betreffenden Erscheinungen bisher nicht beobachtet worden sind.

17. Als Füllflüssigkeit benutzten wir Toluol, dessen Dichte:

$$d\,\frac{25^0}{4^0}$$

mit dem Pyknometer *C* zu $0{\cdot}86013_8$
„ „ „ *D* „ $0{\cdot}86013_8$

bestimmt wurde.

Zu jeder Bestimmung wurden 40 bis 60 g Blei benutzt. Die Thermometer (in $0{\cdot}05^0$ geteilt) waren mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg-Berlin beglaubigten Instrumente geeicht worden. Die Wägungen wurden auf einer Bungeschen Wage mit Fernrohrablesung ausgeführt. Die Gewichte waren nach dem von Th. W. Richards[1]) beschriebenen Verfahren geeicht.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 605 (1900).

18. Zunächst ermittelten wir (bei 25·0°) die Dichte des kleinen Blockes, der zu den weitern Versuchen benutzt werden sollte. Derselbe wurde mit der Feile zu Pulver verarbeitet; mittels eines Magnets wurden eventuell vorhandene Spuren von Eisen entfernt[1]). Das Pulver behandelten wir nunmehr mit verdünnter Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Äther und trockneten es im Vakuum über Schwefelsäure. Wir fanden:

$$d\,\frac{25^0}{4^0}$$

mit dem Pyknometer C: $11{\cdot}325_8$.

Sodann wurde das Präparat wiederum mit verdünnter Salpetersäure, Wasser usw. gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Nunmehr wurde gefunden:

$$d\,\frac{25^0}{4^0}$$

mit dem Pyknometer D: $11{\cdot}322_1$.

Nach abermaligem Waschen und Trocknen fanden wir (mit dem Pyknometer D):

$$d\,\frac{25^0}{4^0}\ 11{\cdot}324_4.$$

19. Einen Teil des Pulvers brachte man in die Bleisalzlösung und beliess es darin während drei Wochen (Temperatur 15°). Das Material wurde gewaschen und getrocknet. Die Dichte ergab sich zu:

$$d\,\frac{25^0}{4^0}$$

mit dem Pyknometer C: $11{\cdot}340_6$
„ „ „ D: $11{\cdot}342_4$.

Es war somit bei 15° eine Zunahme der Dichte von 17 Einheiten der dritten Dezimale eingetreten.

20. Wir brachten das Pulver wieder in die Bleisalzlösung und beliessen es während 5×24 Stunden darin. Die Temperatur wurde mittels eines Thermostaten auf 50° gehalten. Nach dem Waschen und Trocknen fanden wir:

$$d\,\frac{25^0}{4^0}$$

mit dem Pyknometer C: $11{\cdot}313_8$
„ „ „ D: $11{\cdot}312_0$.

[1]) Es ergab sich, dass Eisen nicht vorhanden war.

Die Dichte hatte somit um 28 Einheiten der dritten Dezimale abgenommen.

21. Der Versuch wurde nochmals wiederholt, nunmehr im Thermostaten bei 25·0°. Nachdem das Blei während 6×24 Stunden dieser Temperatur ausgesetzt gewesen war, fanden wir:

$$d\,\frac{25^0}{4^0}$$

im Pyknometer C: $11{\cdot}327_5$
„ „ D: $11{\cdot}329_2$.

Somit eine Zunahme der Dichte um etwa 15 Einheiten der dritten Dezimale.

22. Die Ergebnisse der Dichtebestimmungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

	$d\,\frac{25^0}{4^0}$
Ohne Vorbehandlung	11·324
Nach „ bei 15°	11·341
„ „ „ 50°	11·313
„ „ „ 25°	11·328

B. Dilatometrische Untersuchung.

23. Diese wurde ganz in der Art und Weise ausgeführt, wie wir beim Kadmium bereits beschrieben haben[1]).

Das Versuchsverfahren gestaltete sich nunmehr folgenderweise: Mehrere Kilo Blei wurden in einem Giesslöffel geschmolzen und in eine eiserne Form gegossen. Das Metall kühlte langsam an der Luft. Nachdem es gefeilt war, brachten wir es in die Bleisalzlösung und beliessen es darin bei 15° während 15×24 Stunden. Sodann wurde es in der oben (§ 18) beschriebenen Weise gewaschen und getrocknet. Im Dilatometer (Lumen der Kapillare 1 mm) benutzten wir etwa 600 g.

Bei 50·8° fand in 34 Stunden ein Fallen der Ölsäule statt von 700 mm,
„ 74·4° „ „ $2^3/_4$ „ eine Steigung d. Ölsäule „ „ 275 „ .

Während also das erste Präparat (§ 20) bei 50° eine Volumzunahme (pyknometrisch bestimmt) gezeigt hatte, finden wir jetzt eine Volumabnahme bei derselben Temperatur. Hieraus ergibt sich, dass mehr als zwei Formen des Bleis gleichzeitig vorhanden sind.

24. Wir müssen uns jetzt noch einer Erscheinung zuwenden, die sich bei allen von uns untersuchten Bleistücken einstellte, und die in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 409 (1914).

engem Zusammenhange steht mit der Folgerung, dass das Blei, wie wir es bisher kannten, ein metastabiles System darstellt, in dem gleichzeitig mehrere allotrope Formen dieses Metalls zugegen sind.

Bekannt ist die Tatsache, dass sich ein sogenannter „Bleibaum" bildet, wenn man in die Lösung eines Bleisalzes irgend ein Metall eintaucht, das mehr elektronegativ (oder auch elektropositiv) ist als Blei selbst. Solch ein Bleibaum bildet sich aber gleichfalls, wenn man Blei in eine solche Lösung taucht. So fanden wir, dass sich sowohl in unserer obengenannten Bleiacetatlösung, wie auch in einer solchen von Bleinitrat (neutral, 30 g Nitrat in 70 g Wasser) nach kürzerer oder längerer Zeit (meist nach einigen Tagen) ein Bleibaum bildet, wenn man in die betreffende Lösung ein Stück unseres reinen Bleis eintaucht und es darin bei Zimmertemperatur oder auch bei höherer Temperatur (wir arbeiteten auch bei etwa 50°) belässt. Prächtige Dendriten wachsen auf dem Blei und erreichen öfters nicht unbeträchtliche Dimensionen[1]). Dieser Versuch wurde sechsmal wiederholt und ergab stets das nämliche Resultat.

25. Beim Blei befinden wir uns in ganz besonders günstigen Verhältnissen, um die Erscheinung beobachten zu können. Der elektrische Strom, der sich zwischen der stabilen und metastabilen Modifikation bildet, führt zur Zerlegung der Acetatlösung. Das auf galvanischem Wege gebildete metallische Blei hat hier die charakteristische Form (Bleibaum), so dass die Erscheinung sehr frappant ist[2]).

26. Auf die verschiedenen Modifikationen des Bleis und ihre Stabilitätsgebiete gedenken wir bald zurückzukommen.

---

[1]) Die Bildung der Dendriten lässt sich nicht aus den vorhandenen geringen Spuren von Kupfer (0·001 %) und Eisen (0·0006 %) erklären auf Grund der Untersuchungen von Oberbeck [Wied. Ann. **31**, 337 (1881)], Schreber [Wied. Ann. **36**, 662 (1889)] und J. Königsberger u. W. J. Müller [Physik. Zeitschr. **6**, 847, 849 (1905)].

[2]) Auch beim Zinn haben wir derartige Versuche angestellt. Man bringt etwas weisses und graues Zinn in eine Zinnchlorürlösung (Temperatur 15°). Nach einiger Zeit bilden sich auf dem weissen Zinn elektrolytisch niedergeschlagene Kristalle weissen Zinns. Vgl. Ernst Cohen u. E. Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 225 (1905).

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Im Oktober 1914.

Physikalisch-chemische Studien am Zink. II.

Von

Ernst Cohen und W. D. Helderman.

(Eingegangen am 2. 1. 15.)

Die vorliegende Untersuchung[1]) befasst sich erstens mit dem zerstäubten Zink, wie es sich nach dem Schoopschen Metallzerstäubungsverfahren herstellen lässt, ferner mit einigen Betrachtungen über die Umwandlungspunkte dieses Metalls im Anschluss an eine vor kurzem erschienene Abhandlung von Benedicks und Ragnar Arpi[2]) über diesen Gegenstand.

1. In unserer ersten Mitteilung betonten wir bereits, dass das Schoopsche Verfahren tatsächlich eine ideale Methode zum Abschrecken von Metallen darstellt. Dementsprechend liess sich erwarten, dass das so dargestellte Metall zwei oder mehr allotrope Modifikationen gleichzeitig enthält und somit bei gewöhnlicher Temperatur ein metastabiles System darstellt.

Auch vom technischen Standpunkte war eine nähere Untersuchung nach dieser Richtung erwünscht, da man annehmen darf, dass, falls obige Vermutung sich bestätigte, das so gebildete Metall auf die Dauer zerfallen wird.

2. Wir erhielten von Herrn Schoop ein Kilo Zink, das nach dem Zerstäubungsverfahren des genannten Ingenieurs hergestellt worden war.

Etwa 750 g dieses Materials, das nicht in Berührung mit einem Elektrolyten gewesen war, wurde in der früher[3]) eingehend beschriebenen Art und Weise dilatometrisch[4]) untersucht. Da das Metall äusserst fein verteilt ist, hat man besonders auf peinlichste Entfernung der anhängenden Luft zu achten. Zu diesem Zwecke wurde das mit Metall und Glaskügelchen beschickte Dilatometer mit der Gaedeschen Luftpumpe verbunden und blieb während 1—1½ Stunden angeschlossen. Sodann wurde das vorher in Berührung mit etwas Zink auf 200° er-

[1]) Vergl. erste Mitteilung Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 426 (1914).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **88**, 237 (1914).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 409 (1913).
[4]) Lumen der Kapillare 1 mm.

hitzte und an der Pumpe ausgekochte Paraffinöl eingefüllt. In dieser Weise liess sich die Luft völlig entfernen, wie spezielle Versuche zeigten.

3. In einem Versuche fanden wir, dass bei 25·0° eine Kontraktion des Metalls stattfindet. In einem neuen Versuch benutzten wir das Zink, nachdem es in vollkommen trocknem Zustande während drei Monaten bei 15° gestanden hatte. Die Erwärmung des Dilatometers fand in einem speziellen Thermostaten statt, der später eingehend beschrieben werden soll. Die Temperatur, die mittels eines Beckmannschen Thermometers bestimmt wurde, blieb auf einige Tausendstelgrade konstant.

Unsere Tabelle 1 enthält die Versuchsergebnisse:

Tabelle 1.

Temperatur 25·0°.

Versuchsdauer in Stunden	Stand des Öls in mm
0	526
$^1/_2$	425
$2^2/_3$	252
$4^2/_3$	219
$11^2/_3$	181

Es findet bei konstanter Temperatur eine deutliche Kontraktion statt.

4. Da das Metall infolge seiner äusserst feinen Verteilung eine gewisse Menge Oxyd enthält, so könnte die Frage entstehen, ob die beobachtete Kontraktion vielleicht irgend einer Einwirkung des Oxyds auf das Paraffinöl zuzuschreiben wäre.

Um diesen Punkt klarzustellen, beschickten wir ein Dilatometer, welches grösser war (100 ccm Inhalt) als das in den beschriebenen Versuchen verwendete, mit Zinkoxyd und füllten es mit einer frischen Menge desselben Paraffinöls an, das vorher zur Verwendung gekommen war. Auch jetzt war die Luft mittels einer Gaedeschen Pumpe entfernt worden. Selbst nach 24 Stunden trat bei 25·0° eine Verschiebung des Meniskus in der Kapillare (Lumen 1 mm) nicht ein. Wir dürfen somit schliessen, dass in den oben beschriebenen Versuchen mit dem Metall die eingetretene Kontraktion von diesem herrührte.

Wir hoffen, später auf das zerstäubte Metall zurückzukommen, und wenden uns nunmehr den oben genannten Ausführungen von Benedicks und Ragnar Arpi zu.

5. In unserer ersten Mitteilung über die Allotropie des Zinks berichteten wir über die ältern Versuche auf diesem Gebiete, wobei sich ergab, dass Le Chatelier erst im Jahre 1890 den Beweis zu liefern imstande war, dass dieses Metall unweit 350° einen Umwandlungs-

punkt aufweist. Mönkemeyer fand diesen Punkt bei 321°, Benedicks bei 330° (Schmelzpunkt des reinen Zinks 419·4°), während die vor kurzem veröffentlichten Messungen Max Werners, welcher 300° fand, genügend mit den Ergebnissen von Le Chatelier übereinstimmen.

Wir betonten damals, dass auf die Differenzen zwischen den Ergebnissen dieser Autoren später zurückzukommen wäre. Während Benedicks auch bei 170° einen Umwandlungspunkt fand, teilt Max Werner mit, dass es ihm nicht gelang, diesen Punkt zurückzufinden.

6. Seit wir obige Übersicht über das vorhandene Tatsachenmaterial gaben, wurden wir auch mit den Le Verrierschen Untersuchungen bekannt, die der eine von uns bereits ausführlich erörtert hat[1]). Seine Messungen deuten auf einen Umwandlungspunkt zwischen 100 und 140°.

7. Schliesslich ist in jüngster Zeit noch eine Arbeit von Schübel[2]) erschienen, der aus Bestimmungen der Wärmekapazität des Zinks auf einen Umwandlungspunkt bei 320° schliesst.

8. Benedicks und Ragnar Arpi[3]) haben sich nun vor kurzem aufs neue mit dem Problem befasst. In seiner ersten Arbeit hatte Benedicks geschrieben: „bezüglich der Frage, ob die für das Zinc. puriss. Merck (garantiert frei von Eisen und Arsen in Stäben) gefundenen Angaben auch für das absolut reine Metall gelten, bedarf es ebenfalls weiterer Versuche".

Dass tatsächlich keine Veranlassung vorlag, anzunehmen, dass dieses Präparat Verunreinigungen enthielt, kann aus folgenden Worten Benedicks' geschlossen werden: „Jedoch ist es im Hinblick auf die Wichtigkeit der Reinheit dieses Produkts für seine Verwendung für analytische Zwecke sehr wahrscheinlich, dass die Menge von Fremdkörpern zu vernachlässigen ist".

9. Indes schreiben Benedicks und Arpi in ihrer jüngsten Arbeit: „Es ist deshalb hier eine Revision der einschlägigen Verhältnisse vorgenommen worden, die zu ziemlich unerwarteten Ergebnissen geführt hat. Nämlich, dass überhaupt keine Allotropiebeweise für Zink zurzeit vorliegen". Dieser Äusserung fügten sie folgende hinzu: „Abgesehen wird dabei zunächst von derjenigen Andeutung von Allotropie, die neuerdings von E. Cohen und W. D. Helderman durch spezifische Gewichtsbestimmung gefunden wurde". Wir kommen auf diesen Punkt unten zurück.

10. Das von Benedicks und Arpi befolgte Verfahren zum Auf-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 489 (1915).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 87, 81 (1914).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 88, 237 (1914).

finden etwa vorhandener Umwandlungspunkte war das nämliche, das auch Benedicks früher angewandt hatte: es wurde das elektrische Leitvermögen des Metalls bei verschiedenen Temperaturen ermittelt.

Während Benedicks nun in seiner ersten Untersuchung (bei welcher Zinc. puriss. Merck zur Verwendung kam) bei 330, bzw. 170° einen Umwandlungspunkt fand, gelang es Benedicks und Arpi nicht, einen solchen zu finden, als sie Zink „Kahlbaum" benutzten, das 0·0047 % *Cd*, 0·0033 % *Pb*, 0·00045 % *Fe*, *Cu*, enthielt. Arbeiteten sie mit diesem Material, nachdem demselben 0·52 % *Cd*, bzw. 0·5 % *Pb* oder 0·5 % *Cd* + 0·5 % *Pb* zugesetzt worden war, so fanden sie einige Umwandlungspunkte, deren Lage grosso modo mit den früher von Benedicks ermittelten übereinstimmte.

Auf Grund dieser Ergebnisse schliessen Benedicks und Arpi, dass die Umwandlungspunkte, die ersterer gefunden hatte, den Verunreinigungen des benutzten Versuchsmaterials zuzuschreiben sind, und dass reines Zink Umwandlungspunkte nicht aufweist.

11. Erstens sei darauf hingewiesen, dass die Kurven, auf welche sich die Schlüsse der Autoren gründen, nicht scharf genug sind, um aus deren Verlauf einen Schluss ziehen zu können. Betrachtet man z. B. die Kurve 2 in Fig. 2 (die sich auf reines Zink bezieht), so könnte man daraus ableiten, dass ein Knick bei 150° vorliegt[1]).

12. Auch gegen das befolgte Versuchsverfahren liegen heute schwerwiegende Bedenken vor. Unsere Untersuchungen über die Allotropie der Metalle haben ergeben, dass die Umwandlungen, die in diesen Stoffen auftreten, selbst bei hohen Temperaturen nur langsam verlaufen. Die auftretenden Verzögerungen lassen sich nur durch spezielle Mittel ausschalten (Impfen in Berührung mit einem Elektrolyten, wiederholte grosse Temperaturänderungen). Diesen Erscheinungen ist in Zukunft besondere Beachtung zu schenken; auch in der „thermischen Analyse" spielen dieselben eine wichtige Rolle und können deren Ergebnisse völlig fälschen.

Benedicks und Arpi haben nun bei ihren Versuchen keinerlei Fürsorge getroffen, um die genannten Verzögerungen auszuschalten. Auf Grund dieser Tatsache war demnach zu erwarten, dass irgend ein Umwandlungspunkt nur unter besonders günstigen Verhältnissen zum Vorschein treten konnte, oder durch Eliminierung der oben genannten Verzögerungen.

13. Ferner möchten wir darauf hinweisen, dass Benedicks und

[1]) Die Frage, ob dieser Punkt tatsächlich existiert, soll vorläufig offen gelassen werden.

Arpi die Annahme machten, „dass die betreffenden Metalle nicht genügend rein waren“ (d. h. das Zinc. puriss. Merck, welches Benedicks in seiner ersten Untersuchung verwendete, sowie die von Le Chatelier u. a. benutzten Präparate). Wir glauben indes, dass die von Benedicks in seiner ersten Abhandlung betonte Auffassung die richtige ist, „dass die Menge von Fremdkörpern zu vernachlässigen ist.“

Die Firma Merck-Darmstadt teilte uns mit, dass ihr „Zinc. puriss. Merck“ (garantiert frei von Eisen und Arsen in Stäben) nur geringe Spuren Kadmium enthält. Wir untersuchten eine grössere Menge (100 g) dieses Materials nach dem von Mylius[1]) beschriebenen Verfahren. Es liessen sich darin geringe Spuren Kadmium (Eisen und Blei) nachweisen. Wir glauben somit, dass der von Benedicks und Arpi gegebenen Erklärung, die auf das Vorhandensein von Verunreinigungen in dem untersuchten Zink fusst, der Boden entzogen ist.

14. Dass es nicht die Gegenwart von Verunreinigungen ist, die die prägnante Änderung der mechanischen Eigenschaften des Zinks bei höherer Temperatur hervorruft (diese Tatsache bildete den Ausgangspunkt der Benedicksschen Untersuchung), davon haben wir uns mehrmals an dem reinsten Zink („Kahlbaum“) überzeugt.

15. Zum Schlusse mögen hier noch einige Bemerkungen erörtert werden, die Benedicks und Arpi in einer Fussnote geben.

Sie glauben, auf Grund der Benedicksschen Studien über die Abkühlungsgeschwindigkeit der Metalle[2]), dass bei dem von uns befolgten Verfahren (1 Kilo Zink wurde in einem Gemisch von Alkohol und festem Kohlendioxyd abgeschreckt) „eine besonders grosse Abkühlungsgeschwindigkeit nicht zu erzielen ist“.

Hierzu ist zu bemerken, dass die von uns verwendete Geschwindigkeit eine übertrieben grosse gewesen ist. Wir erhielten nämlich dieselben Resultate, als wir Wasser oder Luft von Zimmertemperatur benutzten. Dass wir auch das oben genannte Gemisch verwendeten, hatte zum Zweck, die äussern Bedingungen der Versuche in möglichst weiten Grenzen zu ändern. Bei unsern Untersuchungen über die Allotropie des Kupfers und Kadmiums kamen auch Wasser, bzw. Luft von Zimmertemperatur zur Verwendung.

16. Ferner stellen Benedicks und Arpi die Frage, ob bei der Behandlung unserer Präparate mit verdünnter Salzsäure nicht „eine Auflockerung der Oberfläche“ eingetreten ist, die die Änderung der Dichte erklären könnte.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **9**, 144 (1895); Mylius, ebenda **74**, 407 (1912).
[2]) Journ. of the Iron and Steel Institute **77**, 183 (1908).

Hierbei haben die Autoren indes zwei Punkte übersehen: erstens dass die Untersuchungen von Johnston und Adams[1]) ergeben haben, dass die Dichte eines Stoffs unabhängig von dessen Verteilung ist. Zweitens haben sie die Ergebnisse unserer Versuche am Kadmium[2]) nicht beachtet, wo die nämlichen Erscheinungen eine Rolle hätten spielen können. Die Tatsache, dass die dort studierten Erscheinungen völlig reproduzierbar und reversibel sind, liefert den Beweis, dass die von Benedicks und Arpi erwähnten Störungen nicht auftreten.

Auf die Umwandlungspunkte des Zinks hoffen wir später zurückzukommen.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 563 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 409 (1914).

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Im September 1914.

Die Metastabilität der Metalle als Folge von Allotropie und ihre Bedeutung für Chemie, Physik und Technik. III.

Von

Ernst Cohen und G. de Bruin.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 1. 15.)

Die spezifische Wärme der Metalle 2.

1. In der ersten Mitteilung[1]) unter obigem Titel wurde darauf hingewiesen, dass sämtliche physikalischen (und mechanischen) Konstanten, die man bis heute für die „reinen" Metalle ermittelt hat, zufällige Werte sind, da sie sich auf die metastabilen, undefinierten Systeme beziehen, welche sich bilden, wenn ein Metall aus dem geschmolzenen in den festen Zustand übergeht.

Sämtliche physikalischen (und mechanischen) Konstanten der Metalle, die man bisher kennt, sind m. a. W. Funktionen der thermischen Vorgeschichte des untersuchten Materials.

Wie in der zweiten Mitteilung[2]), welche sich mit der spezifischen Wärme der Metalle befasste, dargelegt wurde, lieferten die bereits im Jahre 1892 von Le Verrier ausgeführten Untersuchungen eine Bestätigung dieses Schlusses.

2. Obwohl nun dessen Resultate in den physikalisch-chemischen Tabellenwerken aufgeführt werden, haben dieselben offenbar nur wenig Beachtung gefunden. Dort, wo dies wohl der Fall war, hat man jene Messungen als weniger genau betrachtet. So schreibt z. B. Schübel[3]): „Nicht mit aufgenommen sind die Beobachtungen von Le Verrier — *Al*, *Cu*, *Ag*, *Zn* —; Le Verrier findet Unstetigkeiten in seinen Kurven der mittlern spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur, welche nicht wieder beobachtet wurden, so dass die von ihm gefundenen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 431 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 489 (1915).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **87**, 81 (1914).

Werte für die mittlere spezifische Wärme höchst unwahrscheinlich geworden sind".

3. Indes muss hierzu bemerkt werden, dass andere Forscher die Le Verrierschen Ergebnisse nur dann hätten wiederfinden können, falls sie das von ihnen benutzte Material bei veränderter thermischer Vorgeschichte untersucht hätten, was tatsächlich nicht der Fall war. Es wird sich weiter unten ergeben, zu welch falschen Schlussfolgerungen dies führt. Es wird sich dann gleichfalls zeigen, dass Le Verrier der einzige Forscher war, der bis vor kurzem die hier auftretenden Erscheinungen genügend beachtet hat.

4. Die Tatsache, dass verschiedene Autoren für ein bestimmtes (reines) Metall bei gegebener Temperatur sehr weit auseinandergehende Werte der spezifischen Wärme fanden, ist denn auch grösstenteils der Nichtbeachtung der thermischen Vorgeschichte des untersuchten Materials zuzuschreiben.

Ein einziges Beispiel aus dem enormen Versuchsmaterial sei hier genannt. L. Lorenz[1]) fand bei 18° für die spezifische Wärme des Wismuts den Wert 0·0303, während W. Jäger und Diesselhorst[2]) bei derselben Temperatur den Wert 0·0292 angeben. Der Unterschied beträgt 3%; aber auch Differenzen von 13% liegen vor, wie sich aus der oben genannten Schübelschen Abhandlung ersehen lässt.

5. Dass diese Tatsachen in letzter Zeit auch die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich gezogen haben, ergibt sich aus der Arbeit von E. H. Griffiths und Ezer Griffiths[3]), die bemerken: „a further possible source of uncertainty is the effect of sudden chilling of a metal when rapidly cooled from a high temperature". Welche Tatsachen sie zu diesem Ausspruch veranlassten, geben sie indes nicht an. Da jene Arbeit, sowie die von Ezer Griffiths[4]) (The variation with temperature of the specific heat of Sodium in the solid and liquid state) in den nachfolgenden Ausführungen eine wichtige Rolle spielen, wollen wir uns zunächst näher mit denselben befassen.

Mittels eines speziellen elektrischen Kalorimeters ermittelten diese Forscher die wahre spezifische Wärme verschiedener Metalle (*Cu*, *Ag*, *Zn*, *Sn*, *Pb*, *Al*, *Cd*)[5]). Da die Erwärmung, die jedes Metall während der Versuche erfuhr, höchstens 1·4° betrug, änderte sich deren ther-

[1]) Wied. Ann. **13**, 437 (1881).
[2]) Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**, 269 (1900).
[3]) Phil. Trans. Roy. Soc. London **213** (A), 179 (1914).
[4]) Proc. Roy. Soc. London **89** (A), 561 (1914).
[5]) Und *Fe*.

mische Vorgeschichte durch den Versuch nicht. Dies ist selbstverständlich sehr wichtig; arbeitet man nach den bisher verwendeten Methoden (Mischungsmethode, Eiskalorimeter), so ist es nötig, das zu untersuchende Metallstück auf höhere Temperaturen zu erhitzen. Dabei können Änderungen der thermischen Vorgeschichte eintreten, die sich nicht kontrollieren lassen.

6. Die untersuchten Metalle waren sehr rein. Es gelang den Herren Griffiths, in der beschriebenen Weise für ein bestimmtes Metallstück bei gegebener Temperatur völlig reproduzierbare Werte festzustellen (vgl. Tabelle 1 und 2), auch wenn die Versuchsverhältnisse veränderlich waren. So wurde z. B. für ein Stück Kupfer, dessen thermische Vorgeschichte indessen undefiniert war, bei 0° gefunden:

Mittel aus 5 unabhängigen Versuchen 0·09094 (wahrscheinlicher Beobachtungsfehler der Gruppe 0·01 %)
„ „ 5 „ „ 0·09079 (wahrscheinlicher Beobachtungsfehler der Gruppe 0·03 %)
„ „ 4 „ „ 0·09098 (wahrscheinlicher Beobachtungsfehler der Gruppe 0·05 %)
„ „ 4 „ „ 0·09088 (wahrscheinlicher Beobachtungsfehler der Gruppe 0·08 %)

7. Die von diesen Forschern untersuchten Metalle wurden sämtlich in gegossenen Zylindern verwendet. Offenbar sind sie der Meinung, dass nach dem Giessen der Zustand des Metalls ein völlig bestimmter ist. Dies nimmt um so mehr Wunder, als sie selbst auf die Rolle hinweisen, welche die thermische Vorgeschichte spielen kann. Wir werden denn auch sehen, dass die Präparate, die von den Herren Griffiths benutzt wurden, ein scharf definiertes Material nicht bildeten: die Werte, die sie für die spezifische Wärme ihrer Metalle ermittelten, sind demnach als völlig zufällige zu betrachten. Dies ist um so mehr zu bedauern, als ihre Messungen übrigens nach allen Richtungen den höchsten Anforderungen genügen.

8. Wir wollen uns nunmehr mit der Arbeit befassen, die die Untersuchungen über das Natrium beschreibt. Deren grosse Bedeutung für unser Problem lässt sich durch folgende Punkte charakterisieren:

a) Die thermische Vorgeschichte des untersuchten, reinen Materials ist scharf definiert.

b) Jeder gefundene Wert der wahren spezifischen Wärme ist das Mittel aus 4 bis 6 unabhängigen Bestimmungen, die unter verschiedenen Versuchsbedingungen (Änderung der zugeführten elektrischen Energie) ausgeführt wurden. Wie die Tabellen 1, 2 und 3 zeigen,

ist die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Versuchen eine vortreffliche.

c) Die Messungen gelten für festes Natrium zwischen 0° und dem Schmelzpunkt.

d) Der Autor hat sich ausschliesslich auf den Standpunkt des „messenden Physikers" gestellt, der die experimentell ermittelten Werte ohne jeglichen Kommentar gibt.

9. Zu dem unter a) genannten Punkte ist folgendes zu bemerken: Der Autor hatte gefunden, dass die wahre spezifische Wärme des geschmolzenen Natriums eine völlig reproduzierbare Grösse ist, selbst bei stark abgeänderter thermischer Vorgeschichte des untersuchten Materials. Beim festen Metall dagegen traten Differenzen bis 2% ein, als bei den ersten Versuchen die spezifische Wärme bei der nämlichen Temperatur bestimmt wurde. Er bemerkt dazu: „The importance of this point was not sufficiently realised in the early determinations and a large number of otherwise excellent experiments have been rendered worthless through lack of attention to the precise nature of the previous heat-treatment." Das Metall, welches zu den definitiven Versuchen verwendet wurde, war folgenderweise vorbereitet worden:

Langsam gekühltes (Tabelle 1): Die Abkühlungsgeschwindigkeit war eine solche, dass das betreffende Bad von 100 bis 86° sich 4° pro Stunde abkühlte, im allgemeinen also entsprechend langsamer.

Schnell gekühlt (abgeschreckt, Tabelle 2): Das Metall wurde in einem Ölbad auf 130° erhitzt und sodann in Eiswasser abgeschreckt. Bei allen Versuchen befand sich das Natrium in einem völlig geschlossenen, dünnwandigen Kupfergefäss.

Die Untersuchung des abgeschreckten Metalls erfolgte von 0° an aufwärts bis 94°. Hatte die Abkühlung langsam stattgefunden, so wurden bei jeder Temperatur scharf definierte und reproduzierbare Werte der spezifischen Wärme gefunden. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die erhaltenen Zahlenwerte sich auf den Gleichgewichtszustand der zugehörigen Temperatur beziehen. Folgender Versuch liefert dafür den Beweis: Nachdem die Versuche des 8. August den Wert 0·2953 bei 49·38° ergeben hatten, wurde das Metall aus dem Kalorimeter entfernt, auf 100° erwärmt (also geschmolzen) und schnell an der Luft abgekühlt. Die spezifische Wärme war auf 0·3014 bei 49·38° gestiegen. Nachdem das Metall abermals auf 100° erwärmt war, liess man es äusserst langsam kühlen. Es wurde jetzt der Wert 0·2953 bei 49·38° gefunden, welcher identisch ist mit dem beim ersten Versuch. Der Vorgang ist somit völlig reproduzierbar.

Tabelle 1.

Na — langsam gekühlt.

Temperatur	Datum	Wahre spez. Wärme	Mittel
0°	August 28	0·2835	
		0·2836	0·2829
		0·2820	
		0·2826	
28·82°	August 19	0·2911	
		0·2910	0·2910
		0·2929	
		0·2893	
49·38°	August 8	0·2954	
		0·2952	
		0·2951	0·2953
		0·2955	
		0·2951	
		0·2955	
49·27°	August 16	0·2946	
		0·2949	0·2953
		0·2964	
49·07°	August 17	0·2963	
	„ 20	0·2945	0·2950
		0·2942	
67·79°	August 21	0·3014	
		0·3037	
		0·3018	0·3019
		0·3010	
		0·3018	
79·15°	August 22	0·3083	
		0·3085	0·3083
		0·3086	
		0·3079	
85·65°	August 15	0·3168	
		0·3181	
		0·3165	0·3171
		0·3178	
		0·3159	
90·03°	August 23	0·3209	
		0·3208	0·3209
		0·3208	
		0·3210	
95·53°	August 24	0·3260	
		0·3254	0·3258
		0·3260	

Tabelle 2.

Na — abgeschreckt.

Temperatur	Datum	Wahre spez. Wärme	Mittel
0°	August 29	0·2892	
		0·2874	0·2870
		0·2864	
		0·2852	
40·16°	August 30	0·2973	
		0·3002	
		0·2953	0·2981
		0·2992	
		0·2983	
68·60°	August 31	0·3024	
		0·3049	
		0·3073	0·3040
68·60°	September 2	0·3034	
		0·3020	
		0·3038	
82·15°	September 3	0·3087	
		0·3094	0·3089
		0·3095	
		0·3079	
94·02°	September 4	0·3195	
		0·3213	0·3200
		0·3192	
		0·3200	

10. Die Figur auf S. 754 stellt die in den Tabellen 1 und 2 verzeichneten Beobachtungen graphisch dar. Die gestrichelte Kurve *apb* bezieht sich auf das abgeschreckte Natrium, die ausgezogene Kurve *cpd* auf das langsam gekühlte.

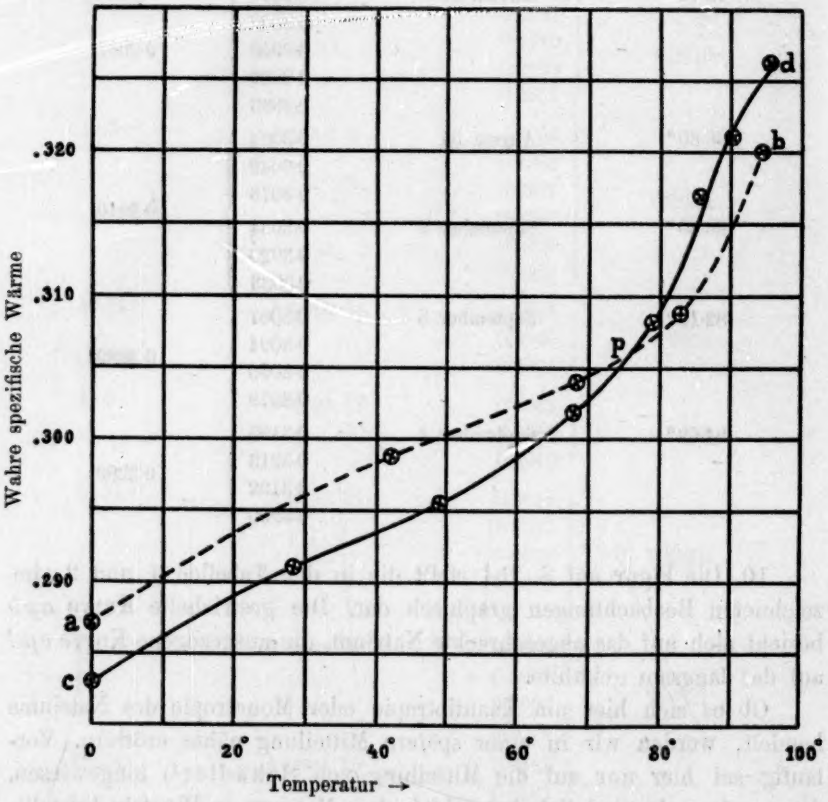
Ob es sich hier um Enantiotropie oder Monotropie des Natriums handelt, werden wir in einer spätern Mitteilung näher erörtern. Vorläufig sei hier nur auf die Mitteilung von Schädler[1]) hingewiesen, der es als wahrscheinlich betrachtet, dass Natrium in Würfeln kristallisiert, während Long[2]) angibt, dass es auch in spitzen Oktaedern des tetragonalen Systems vorkommt.

11. Wir stehen hier einem Falle gegenüber, in dem es zum ersten Male gelungen ist, aus der Schmelze eines Metalls beliebig die stabile, bzw. die metastabile Form annähernd quantitativ entstehen zu lassen. Bisher war dies in den Untersuchungen von Ernst Cohen, Helder-

[1]) Lieb. Ann. **20**, 2 (1836).

[2]) Journ. Chem. Soc. **13**, 122 (1860).

man, Moesveld und van den Bosch über Wismut[1]), Kupfer[2]), Zink[3]), Antimon[4]) und Blei[5]) noch nicht gelungen. Dort waren stets mehrere allotrope Modifikationen des betreffenden Metalls gleichzeitig im untersuchten Metall zugegen. Nur beim Kadmium[6]) liessen sich schon jetzt die α-, β-, bzw. γ-Modifikationen als solche darstellen. Dies geschah mittels elektrolytischer Bildung des γ-Kadmiums, das sodann in die β-, bzw. α-Form umgewandelt wurde.



12. Auch die Richtigkeit des aus den soeben genannten Untersuchungen gezogenen Schlusses, dass ein beliebig herausgegriffenes Stück Natrium sich bei gewöhnlicher Temperatur (und somit a fortiori

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 419 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 419 (1914).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 426 (1914).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 757 (1915).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 733 (1915).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 409 (1914).

bei tiefern Temperaturen) im metastabilen Zustande befindet, da darin gleichzeitig die α- und β-Form zugegen sind, wird durch die Messungen Ezer Griffiths quantitativ bewiesen.

Es ist nämlich zu erwarten, dass Natrium, welches eine thermische Vorgeschichte aufweist, die zwischen der des langsam gekühlten, bzw. des abgeschreckten liegt, bei gegebener Temperatur eine spezifische Wärme haben wird, die bei jener Temperatur zwischen den Werten liegt, die das langsam gekühlte, bzw. das abgeschreckte Material aufweist. Dass dem tatsächlich so ist, beweist der nachstehende Versuch: Das Metall wurde geschmolzen; man liess es dann an der Luft abkühlen. Während die spezifische Wärme bei 0° des langsam gekühlten Metalls 0·2829 betrug, und die des abgeschreckten 0·2870, fand man nunmehr bei 0° die Werte, die in Tabelle 3 zusammengestellt sind. Die beiden Präparate *A* und *B* hatten sehr nahe dieselbe thermische Vorgeschichte.

Tabelle 3.

Präparat	Datum	Wahre spez. Wärme	Mittel
A	April 7	0·2861	
		0·2868	
		0·2866	0·2864
		0·2864	
		0·2858	
B	Juni 4	0·2864	
		0·2871	
	„ 5	0·2862	0·2863
		0·2855	
	„ 6	0·2864	
		0·2863	

Der neu gefundene Wert liegt tatsächlich zwischen **0·2829** und **0·2870**. Herr Griffiths bemerkt ferner: „Several determinations were made at temperatures between 88 and 94° after a somewhat similar heat-treatment, and the same feature is common to all, the values falling between the extremes corresponding to the ‚annealed' and ‚quenched' states".

13. Hiermit wäre nunmehr quantitativ bewiesen, dass auch das Natrium, wie es bisher bekannt war, sich infolge von Allotropie im metastabilen Zustande befindet, und dass infolgedessen die physikalischen und mechanischen „Konstanten" dieses Metalls, die man bisher ermittelt hat, völlig zufällige Werte sind[1]).

[1]) Dies gilt nach obigem nicht für die von Griffiths bestimmten spezifischen Wärmen zwischen 0° und dem Schmelzpunkt.

14. Vorläufige Bestimmungen seitens Herrn Griffiths haben ergeben, dass auch die Dichten des α- und β-Natriums bei gleicher Temperatur verschieden sind. Wir hoffen, darauf demnächst zurückzukommen nach Abschluss unserer dilatometrischen Messungen.

Zusammenfassung.

Auf Grund der Untersuchungen von Ernst Cohen, Helderman, Moesveld und van den Bosch, sowie derjenigen von E. H. und Ezer Griffiths liess sich folgendes feststellen:

1. Die wahre spezifische Wärme des Natriums ist eine Funktion seiner thermischen Vorgeschichte.

2. Sowohl beim langsam gekühlten wie beim abgeschreckten Natrium findet man bei bestimmter Temperatur scharf definierte, reproduzierbare Werte für diese physikalische Konstante.

3. Bei intermediärer thermischer Vorgeschichte ergeben sich Werte, die zwischen den unter 2. genannten liegen.

4. Die bisher nicht verstandenen Ergebnisse der Le Verrierschen Untersuchungen (1892) über die spezifische Wärme der Metalle fanden ihre Erklärung.

5. Das Natrium, welches man bisher kannte, ist ein metastabiles System, wie sich auf Grund der obengenannten Untersuchungen über Wismut, Kadmium, Kupfer, Zink, Antimon und Blei erwarten liess.

6. Sämtliche physikalischen und mechanischen Konstanten des Natriums, die man bisher bestimmt hat, sind zufällige Werte. Eine Neubestimmung derselben an den reinen α-, β-Modifikationen ist notwendig.

Utrecht van 't Hoff-Laboratorium.
Im Dezember 1914.

Physikalisch-chemische Studien am Antimon.

Von

Ernst Cohen und J. C. van den Bosch.

(Eingegangen am 2. 1. 15.)

Einleitung.

Im Anschluss an unsere Untersuchungen über die Metastabilität der Metalle als Folge von Allotropie erschien es uns wichtig, auch das metallische Antimon nach dieser Richtung einem eingehenden Studium zu unterwerfen. Nachstehende Zeilen enthalten unsere ersten Ergebnisse.

1. Die bisher bekannten allotropen Formen des Antimons.

1. Folgende allotropen Modifikationen dieses Elements sind bisher bekannt geworden:

a) **Das sogenannte metallische Antimon,** ein bläulichweisses Metall mit Metallglanz. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt es sich im Mörser bequem pulvern. Angeblich kristallisiert es im hexagonalen System.

Es ist die einzige Form des Antimons, die sich als solche in der Natur vorfindet.

b) **Das schwarze Antimon.** Stock und Siebert[1]) haben dieses nach drei verschiedenen Methoden dargestellt. Am bequemsten wird es erhalten durch schnelles Abkühlen des Dampfes des metallischen Antimons. Beim Erwärmen wandelt sich das schwarze Antimon in metallisches um. Farbe und Dichte ändern sich langsam bei 100°; bei 400° dagegen findet die Umwandlung mit grosser Geschwindigkeit statt. Diese Form scheint bei gewöhnlicher Temperatur metastabil zu sein.

c) **Das gelbe Antimon.** Dieses wurde zum ersten Male 1904 von Stock und Guttmann[2]) dargestellt, durch Zersetzung (bei — 90°) des Antimonwasserstoffs mittels Luft, Sauerstoff oder Chlor. Selbst bei — 50° ist es metastabil; es wandelt sich leicht in die schwarze Form um.

d) **Das explosive Antimon.** Dieser von Gore 1855 entdeckte Stoff wurde von Ernst Cohen, Ringer, Strengers und Collins näher

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3837 (1906).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 885 (1904).

untersucht[1]). Sie wiesen nach, dass die Explosion, welche eintritt, wenn die Substanz erwärmt, gestossen oder gekratzt wird, der Umwandlung einer allotropen Form (β-Antimon) in das metallische Antimon (α-Antimon) zuzuschreiben ist.

2. Bisher liegt noch keine Untersuchung über den Zusammenhang der oben aufgezählten Modifikationen vor. Die grosse Schwierigkeit, eine solche auszuführen, liegt in der Tatsache, dass es schwer hält, grössere Mengen der unter a), b) und c) genannten Formen darzustellen.

2. Die Versuche.

3. Die unten zu beschreibenden Versuche befassen sich ausschliesslich mit dem metallischen Antimon.

4. Ein Kilo dieses Materials („Kahlbaum"-Berlin), welches nur einige Hundertstel Prozente Verunreinigungen enthielt, wurde geschmolzen und in Zylinder aus Asbestpapier gegossen, die von einem Gemisch von Alkohol und festem Kohlendioxyd umgeben waren. Zu allen Versuchen wurde dieses abgeschreckte Metall verwendet.

5. Nachdem ein Teil desselben im Mörser verrieben war, bestimmten wir dessen Dichte bei 25·0°. Dabei verwendeten wir zwei Pyknometer von der von Johnston und Adams[2]) beschriebenen Form.

Die Differenz zwischen unabhängigen Versuchen überschritt niemals drei Einheiten der dritten Dezimale. Unsere Thermometer waren mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Berlin-Charlottenburg beglaubigten Instrumente kontrolliert worden. Als Flüssigkeit im Pyknometer benutzten wir Toluol, dessen Dichte sich in vier unabhängigen Versuchen zu $d\,\frac{25^0}{4^0}$ 0·8603 ergab.

Für zwei verschiedene Mengen (A und E) unseres Metalls fanden wir:

$$d\,\frac{25^0}{4^0} \quad 6{\cdot}690_0 \ (A),$$
$$6{\cdot}689_7 \ (E).$$

6. Wir erwärmten die Präparate nunmehr während 96 Stunden in zwei Kölbchen mit Rückflusskühlern in einer Chlorkaliumlösung (10 g KCl auf 100 g Wasser; Siedepunkt etwa 102·5°). Sodann wurde das Metall mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther behandelt und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 1 (1904); **50**, 292 (1904); **52**, 129 (1905).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 563 (1912); Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 738 (1915).

Wir fanden:

$$d\,\frac{25^0}{4^0} \quad 6{\cdot}674_4 \ (A),$$
$$6{\cdot}680_3 \ (E).$$

Die Dichte hatte somit um 13 Einheiten der dritten Dezimale abgenommen.

7. Nachdem A und E nochmals in der Lösung (144 Stunden) erwärmt worden waren, fanden wir:

$$d\,\frac{25^0}{4^0} \quad 6{\cdot}678_4 \text{ und } 6{\cdot}676_5 \ (A),$$
$$6{\cdot}678_9 \text{ und } 6{\cdot}677_8 \ (E).$$

Die Dichte hatte sich also nicht mehr geändert.

8. Die in § 5—7 beschriebenen Versuche zeigen, dass sich in dem abgeschreckten Metalle eine Modifikation befindet, die sich bei 102° mit messbarer Geschwindigkeit umwandelt.

9. Es wurden nunmehr in der früher beschriebenen Weise[1]) einige dilatometrische Messungen ausgeführt, deren Ergebnis hier kurz erläutert werden soll.

Das verwendete Material bestand aus kleinern Stücken des abgeschreckten Metalls, denen feines Pulver, sowie das gepulverte Metall aus den Pyknometern zugesetzt wurde (zusammen etwa 500 g). Das benutzte Paraffinöl war zuvor bei 200° mit Antimonpulver während einiger Stunden in Berührung gelassen. Gasentwicklung fand nicht statt.

10. Als wir das Dilatometer[2]) zum ersten Male erwärmten, trat bei keiner Temperatur unter 119° irgend welche Umwandlung ein, selbst nicht, als das Erwärmen 48 Stunden fortgesetzt wurde. Nachdem das Dilatometer während 4 Wochen auf 15° gehalten war, beobachteten wir folgende Steigungen des Öls:

Bei	101·8°	in	2	Stunden	+ 74 mm;	also pro	Stunde	+ 37 mm,
„	100·9	in	1½	„	+ 20 „ ;	„ „	„	+ 15 „ ,
„	100·2	in	12	„	— 89 „ ;	„ „	„	— 7½ „ .

Hieraus würde man, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Dichtebestimmungen (§§ 5 und 6) schliessen, dass in der Nähe von 101° eine Umwandlungstemperatur vorliegt.

11. Fussend auf den Erfahrungen, die wir beim Studium des Kadmiums und des Kupfers gesammelt hatten, führten wir nunmehr einige

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 409 (1911).

[2]) Lumen der Kapillare 1 mm.

Messungen aus mit Präparaten, deren thermische Vorgeschichte eine möglichst verschiedene war.

Nachdem das Dilatometer während 50 Minuten auf 150° gehalten war, fiel der Meniskus während einiger Zeit, als die Temperatur auf 96·0° konstant gehalten wurde; sodann blieb er einige Zeit stehen, um schliesslich zu steigen. Dieser Versuch beweist, dass bei 96° mehr als zwei Modifikationen gleichzeitig zugegen sind.

12. Wir erwärmten den Apparat sodann während 12 Stunden auf 225°. Nach dem Erwärmen trat bei konstanter Temperatur (96°) ein starkes Fallen ein (569 mm in 48 Stunden), während in dem Versuch welcher in § 11 beschrieben wurde, bei der nämlichen Temperatur ein Steigen des Öls beobachtet worden war.

Wir hoffen, demnächst auf die verschiedenen Modifikationen des Antimons, die hier eine Rolle spielen, näher zurückzukommen.

Zusammenfassung.

Die beschriebenen Versuche ergeben, dass das bisher bekannte metallische Antimon ein metastabiles System ist, das gleichzeitig mehr als zwei allotrope Modifikationen enthält. Demzufolge sind alle bisher ermittelten physikalischen und mechanischen Konstanten dieses Metalls als zufällige Werte zu betrachten. Eine Neubestimmung derselben an den reinen α-, β-, γ-Modifikationen ist notwendig.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Im April 1914.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STOCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

REGELMÄSSIG VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, J. BECKMANN in Gr.-Kamsdorf, G. BRUNNER in Karlsruhe i. B.,
E. COHEN in Utrecht, H. GOLDSCHMIDT in Kopenhagen, F. HABER in Dahlem,
A. HANTZSCH in Leipzig, A. HOLLEMAN in Heidelberg, H. C. JONES in Baltimore,
M. LE BLANC in Leipzig, H. LE CHATELIER in Paris, O. LEHMANN in Karlsruhe,
W. NERNST in Berlin, A. A. NOYES in Boston, C. PETTERSSON in Stockholm,
L. PFAUNDLER in Graz, SIR W. RAMSAY in London, TH. W. RICHARDS in Cambridge,
R. SCHIFF in Pisa, T. R. THORPE in London, P. WALDEN in Riga, R. WEGSCHEIDER in Wien

SOWIE ANDEREN NACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

[illegible]

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

LXXXIX. BAND. 6. HEFT

MIT 17 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

[illegible]

Ausgegeben am [illegible] Mai [illegible]

Preis des Bandes (6 Hefte) M. 19.—